

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur Ingénieur.

ETUDE IR ET RMN DE PYRAZOLINES-2

par

Raymond GIL

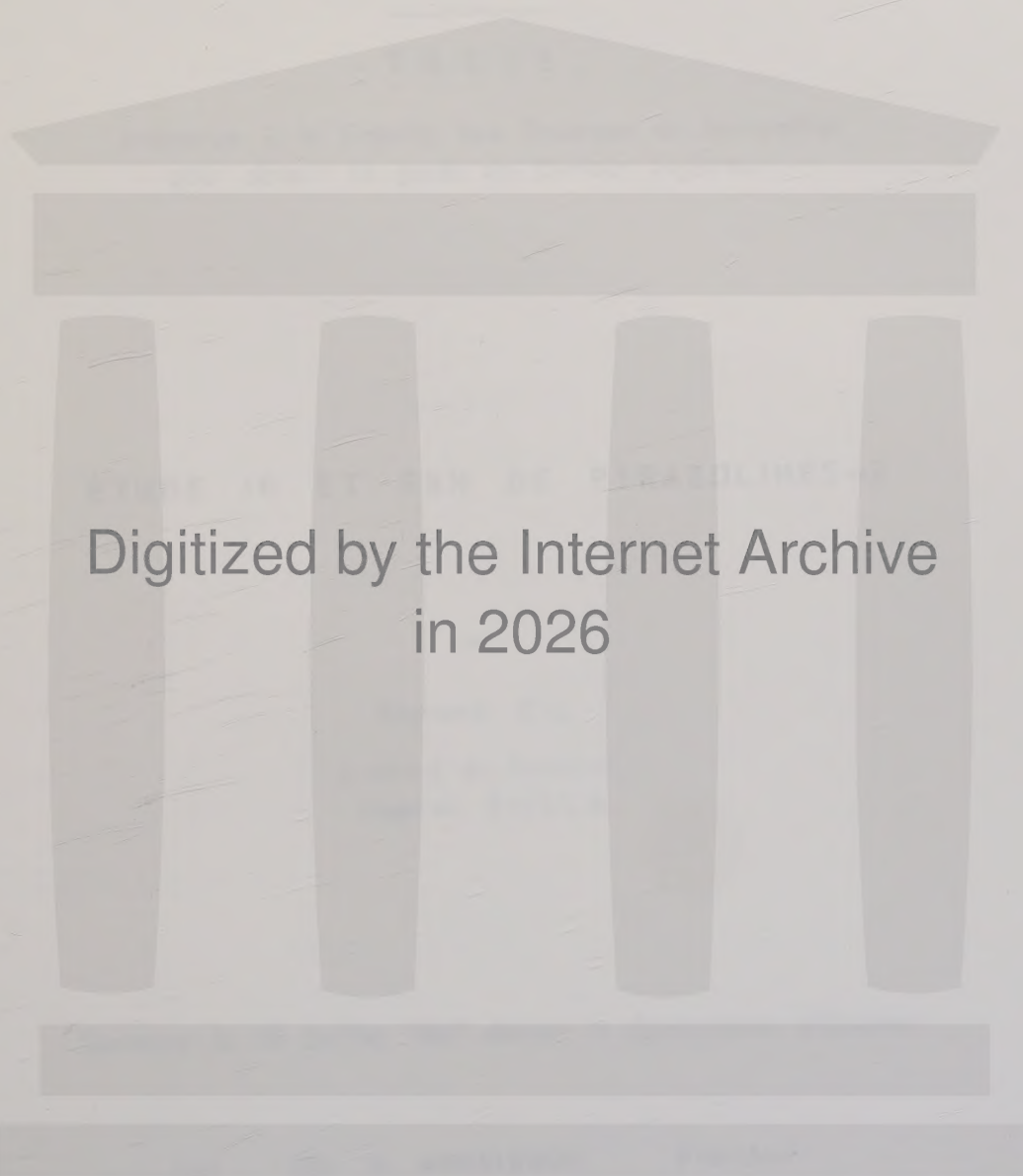
Licencié ès Sciences

Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le 19 Juillet 1967 devant la Commission d'Examen.

Jury : MM. M. MOUSSERON, Président

A. CASADEVALL, }
R. JACQUIER, } Assesseurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551915_0018

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur Ingénieur.

ETUDE IR ET RMN DE PYRAZOLINES-2

par

Raymond GIL

Licencié ès Sciences

Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le 19 Juillet 1967 devant la Commission d'Examen.

Jury MM. M. MOUSSERON, Président

A. CASADEVALL
R. JACQUIER, } Assesseurs



LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN

A. CASADEVALL

ASSESSEURS

C. SAUVAGE

P. DUMONTET

DOYEN HONORAIRE

P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENIZOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	L. EMBERGER	Botanique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Melle	O. TUZET	Zoologie
Melle	G. CAUQUIL	Chimie Organique
M.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie-Physique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

Melle	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M.	E. KAHANE	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B. CHARLES	Mathématiques Pures
M.	J. MOTTE	Biologie Végétale
M.	R. JOUTY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A. CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTIER	Chimie Minérale
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
M.	A. MARTINEAU	Mathématiques
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	M. ANDRILLAT	Astronomie

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme	M.L. DE POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique appliquée
Mme	M. LAFON	Mathématiques
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
M.	A. BONNET	Botanique
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	G. DELOUPY	Physique
Mme	S. ROBIN	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique
M.	J.P. LAFON	Mathématiques
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M.	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico-chimique
M.	G. LAMATY	Chimie
M.	F. PROUST	Géologie
Melle	A. BAILLETTE	(C.S.U.P.)

MAITRES DE CONFERENCES :

M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	A. BASSOMPIERE	Physique
M.	R. MARTY	Psycho-physiologie
M.	M. MAURIN	Chimie
M.	J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U. P)
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	N. ROBY	Mathématiques (C.S.U. P.)

MAITRES DE CONFERENCES (suite)

Mme	PARIS-PIREYRE	Physiologie Végétale
M.	G. BOUGNOT	Physique
M.	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P)
M.	F. BOMBRE	Physique (C.S.U. P)
M.	C. PUISSEGUR	Biologie Animale (C.S.U. P)
M.	P. VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M.	L. THALER	Géologie
	N.	Mathématiques (M. BOUIX)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M.	M. LEFRANC	Mathématiques
M.	A. STURER	Mathématiques
M.	J. LEGRAND	Physiologie Animale

SECRETAIRE PRINCIPAL :

M. E. SIAU

A MA FEMME, A MES ENFANTS,

A MES PARENTS,

A TOUS LES MIENS.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Membre Correspondant de l'Académie des Sciences.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CASADEVALL

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier
Doyen de la Faculté des Sciences de Montpellier.

A MON MAITRE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR JACQUIER

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

AVANT-PROPOS

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, il m'est agréable d'exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur JACQUIER qui a accepté de me compter au nombre de ses chercheurs. La haute qualité de son enseignement et sa grande culture scientifique ont largement contribué à ma formation de chimiste. Son dynamisme et son inlassable activité communicative ne sont pas les moindres enrichissements qu'il m'a largement prodigués.

Monsieur le Professeur MOUSSERON a bien voulu me faire l'honneur de présider cette thèse. Ancien élève de l'Ecole, qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements et ma sincère reconnaissance à la fois, au Professeur et au Directeur.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur CASADEVALL, Doyen de la Faculté des Sciences, pour l'honneur qu'il me fait de siéger à ce jury.

Je remercie, Monsieur ELGUERO, Chargé de Recherches au C.N.R.S. qui, par ses nombreux conseils et suggestions m'a été d'un secours inappréciable.

Mes remerciements s'adressent aussi au personnel des Services de Spectroscopie et de Microanalyse.

Je ne saurais oublier mes camarades de Laboratoire, dont l'amitié a rendu mon travail plus facile et plus agréable.

INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail a pour objet l'étude physico-chimique de pyrazolines-2.

Des contradictions apparentes s'étant révélées entre les spectres infrarouge des sels de pyrazolines-2 et le site de protonation de ces sels, nous avons, dans une première partie essayé de faire une mise au point sur ces problèmes en confrontant les données de la littérature et nos propres résultats expérimentaux.

Dans une deuxième partie, à laquelle nous avons consacré le plus clair de notre travail, nous avons entrepris une étude systématique en Résonance Magnétique Nucléaire de pyrazolines-2 en solution dans le deutériochloroforme.

PREMIERE PARTIE

ETUDE INFRA-ROUGE

SUR L'IDENTIFICATION PAR INFRAROUGE DES GROUPES IMMONIUM.

INTRODUCTION.

WITKOP (2, 3, 4) a indiqué, en se basant sur des nombreux exemples, que le spectre IR du cation $C=\overset{+}{N}H$ montre, à côté d'une large bande ammonium à $2300-2500\text{ cm}^{-1}$, une ou plusieurs bandes immonium de plus faible intensité dans la région $1800-2200\text{ cm}^{-1}$; la proximité d'un second hétéroatome est cependant susceptible de les faire disparaître.

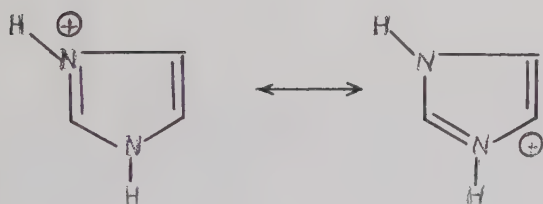
L'existence des "bandes de Witkop" paraît donc caractéristique de la présence d'un groupe azométhine protoné. Cette méthode d'identification est indiquée dans les ouvrages de BELLAMY (5), NAKANISHI (6) et RAO (7) ; elle a encore été récemment utilisée comme preuve de structure d'un chlorhydrate de tétrahydropyridazine (8).

Cependant un examen des données de la littérature montre également l'existence d'une absorption dans la région $2\ 000\text{ cm}^{-1}$ pour de nombreux sels d'amines saturées (9, 10, 11, 12). Selon BRISSETTE et SANDORFY (13), les bandes vers $2\ 000\text{ cm}^{-1}$ dans les sels d'amines aliphatiques secondaires sont probablement dues à des combinaisons entre la vibration de déformation $\delta\overset{+}{N}H_2$ au-dessous de $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ et une vibration de plus faible fréquence. Diverses interprétations ont également été proposées par CHENON et SANDORFY (14) pour rendre compte de la présence d'une ou de deux bandes apparaissant entre $1\ 800$ et $2\ 200\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres de beaucoup de sels d'amines primaires aliphatiques (*).

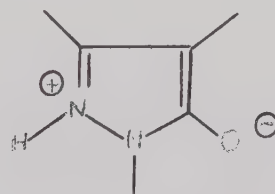
(*) - Pour les amines aromatiques, le spectre contient en outre des harmoniques et des bandes de combinaison entre $1\ 600$ et $2\ 000\text{ cm}^{-1}$ (15).

Dans le cas de l'imidazole, ZIMMERMANN (16) a montré que les absorptions vers $1\ 820$ et $2\ 500\text{ cm}^{-1}$, primitivement attribuées par OTTING (17) à un groupe imminium, proviennent en fait de bandes NH associées (~~xx~~) et qu'elles ne peuvent être utilisées pour démontrer l'existence de l'acide conjugué I de l'azole, aussi bien à l'état solide qu'en solution concentrée. Une explication analogue peut être donnée pour les bandes dans la région $2\ 500\text{--}3\ 000\text{ cm}^{-1}$ que POTTS (19) dans le cas du triazole-1, 2, 4 de LOGEMANN et coll. (20) dans le cas du guanidino-5 triazole-1, 2,4 considèrent eux aussi comme dues au groupement immonium de l'acide conjugué.

Dans le spectre IR à l'état solide des pyrazolones-5, les absorptions vers $1\ 800\text{ cm}^{-1}$ et $2\ 200\text{--}2\ 700\text{ cm}^{-1}$ ont été attribuées à l'intervention prédominante de formes dipolaires II (21, 22, 23) ; la discussion précédente montre cependant le caractère aléatoire de cette interprétation.



I.



II.

Il apparaît en conclusion que, contrairement à l'opinion couramment admise, les "bandes Witkop" ne constituent pas une preuve sûre de la présence dans une molécule d'un groupement immonium. En particulier, elles ne permettent pas la détermination d'un site de

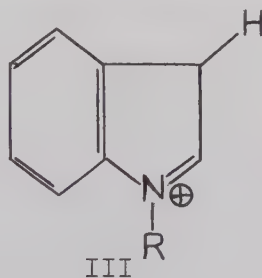
(~~xxx~~) - Dans un article récent BELLOCK, PERCHARD, NOVAK et JOSIEN (18) rejettent l'explication de ZIMMERMANN et proposent d'attribuer les bandes considérées "aux combinaisons et aux harmoniques binaires des vibrations internes qui deviennent intenses par interaction de type Fermi avec la vibration fondamentale νNH ".

protonation.

WITKOP (2, 3a) a d'autre part indiqué que la vibration de valence ν C=N d'un groupe azométhine à $1\ 630-1\ 650\text{ cm}^{-1}$ est déplacée par protonation vers les plus grandes fréquences ($1\ 645-1\ 685\text{ cm}^{-1}$), observation a priori utilisable pour l'identification d'un groupement immonium (6,24,25). Ce résultat ne doit pas être confondu avec l'augmentation de fréquence observée dans le passage d'une énamine à son sel (26,27), car la protonation s'accompagne dans ce cas d'une modification structurale.

Sachant que la bande du carbonyle se déplace vers les plus courtes fréquences par protonation (28) ou par complexation avec les acides de Lewis (29) le résultat obtenu avec le groupement imine paraît surprenant (***) et pourrait laisser planer un doute quant à l'attribution des bandes de Witkop. Signalons cependant que GOULDEN (31) a proposé une interprétation pour le sens de déplacement de la ν C=N en passant de l'azométhine à l'immonium. D'autre part, une série d'auteurs (27,31,32,33) ont préparé par différentes voies des molécules contenant le groupe $\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix} C = \overset{+}{N} \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$ et tous décrivent la ν C=N dans la région $1620-1690\text{ cm}^{-1}$.

HIMANN et coll. (34,35), dans la série de l'indole indiquent également que pour la forme C-protonée III



(***) - On peut cependant le rapprocher de celui des nitriles, où la complexation avec les halogénures métalliques grâce au doublet libre de l'atome d'azote se traduit par un déplacement de la ν C=N de 30 à 60 cm^{-1} vers les fréquences plus élevées (30).

la bande $\nu_{\text{C}=\text{N}^+}$ se trouve à $1640\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ si $\text{R} = \text{H}$ et à $1630\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ si $\text{R} = \text{CH}_3$. Notons que les auteurs signalent que si $\text{R} = \text{H}$, le spectre IR du cation III présente des bandes immonium.

Nous verrons cependant plus loin que dans les molécules à plusieurs centres basiques, comme les pyrazolines-2, ces données ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté le site de protonation.

PARTIE EXPERIMENTALE.

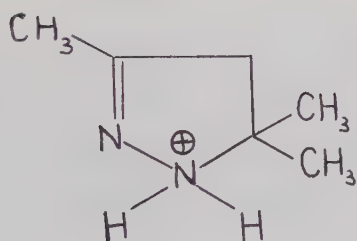
a) Produits. Les pyrazolines-2 et leurs sels ont fait (36) ou feront (37) l'objet d'autres publications.

L'octahydroquilonéine ($\text{Eb}_{20} = 93\text{--}95^\circ$) et son chlorhydrate ($F = 238\text{--}240^\circ$) ont été préparés selon COHEN et WITKOP (38). Un essai d'échange avec D_2O ayant conduit à des produits de dégradation, le deutérochlorhydrate a été obtenu par passage d'un courant de CID sec à travers une solution étherée anhydre d'octahydroquinoléine ; le meilleur enrichissement isotopique que nous ayons obtenu peut être estimé à 80 %. A partir du chlorhydrate en solution chloroformique, l'action du chlorure antimonique conduit au chloroantimoniate, $F = 168^\circ$ (dec.) (Analyse $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NSbCl}_6$: Calc, C 22,88 H 3,39 ; Tr. : 22,40; 3,14).

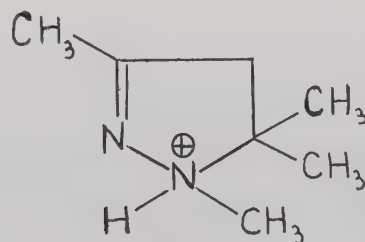
b) Appareillage. Les spectres IR ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer modèles 21 et 221 du Laboratoire de Spectroscopie de l'E.N.S.C. de Montpellier. Cuves de 0,1 mm, concentration de l'ordre de 0,25 moles/litre pour les pyrazolines et 1 mole/litre pour les sels d'octahydroquinoléine. Pour l'emplacement de la $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, nous avons utilisé comme étalonnage la raie à $1601,4\text{ cm}^{-1}$ du polystyrène.

RESULTATS ET DISCUSSION.

On trouve dans la littérature des nombreux exemples de spectres IR de pyrazolines-2 pour les quels les auteurs se limitent à signaler les bandes ν_{NH} et $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, ces dernières se trouvant pour les alkyl-3 pyrazolines-2 vers 1625 cm^{-1} (39, 40, 41, 42, 43, 44). Par contre les sels de pyrazolines-2 n'ont fait l'objet que d'une communication d'OLSEN et AALRUST (45) qui donnent uniquement le spectre IR du chlorhydrate de la tétraméthylène-3, 4 pyrazoline-2 sans faire aucune attribution. En attendant une publication plus générale (37), nous donnons dans le tableau n° 1 nos résultats concernant la triméthyl-3, 5, 5 pyrazoline-2, son chlorhydrate IV et son deutériochlorhydrate. Nous avons démontré dans une autre publication (46) que les pyrazolines-2 se protonent sur l'atome d'azote en 1.



IV.



V.

Produit :	Solvant :	Bandes (en cm^{-1})
Base	CHCl_3	$\nu \text{C=N...}$ 1626(a) $\nu \text{NH...}$ 3325
Base	Liquide pur	$\nu \text{C=N...}$ 1624(b) (c) $\nu \text{NH...}$ 3275(d)(e)
Chlorhydrate	CDCl_3	$\nu \ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{...}$ 2982, 2850, 2740, 2640 Région 2000... 2065, 1945, 1830 $\nu \text{C=N...}$ 1649 $\delta \ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{...}$ 1574 ; $\omega \ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{...}$ 1411 ; $\rho \ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{...}$ 791
Deutériochlorhydrate	CDCl_3	$\nu \ddot{\text{N}}\text{D}_2\text{...}$ 2120, 2020, 1950, 1915 $\nu \text{C=N...}$ 1644 $\delta \ddot{\text{N}}\text{D}_2\text{...}$ 1171, $\omega \ddot{\text{N}}\text{D}_2\text{...}$ 1086

(a) 1622 (41) ; (b) 1631 (42) ; (c) 1624 (44) ; (d) 3289 (42) ; (e) 3240 (44)

- Tableau n° 1-

Le spectre du chlorhydrate présente trois bandes à 1574, 1411 et 791 cm^{-1} qui disparaissent dans le deutériochlorhydrate ; les deux premières sont déplacées dans le produit deutérié respectivement à 1171 cm^{-1} (rapport 1,34) et à 1086 cm^{-1} (rapport 1,30).

La bande intense à 1574 cm^{-1} qui se présente à l'état solide comme un doublet (1588-1579, pastille KBr) doit être attribuée à la déformation dans le plan $\delta \ddot{\text{N}}\text{H}_2$. En effet, on sait que la bande de déformation, inexistante ou très faible dans la base (47) (****),

(****) - Pour différentes pyrazolines-2 bicycliques, KOSSANYI (39) situe la δNH à 1580 cm^{-1} (épaulement de la C=N) ; nous ne l'avons jamais observée.

devient dans le sel une bande intense situées vers 1600 cm^{-1} , et parfois dédoublée à l'état solide (48). En plus cette bande est sensible à la nature de l'anion : elle se déplace vers les plus basses fréquences en passant de Cl^- à Br^- et à I^- (14) ; c'est que nous avons observé pour la bande considérée (pastille KBr) : Cl^- : $1588\text{--}1579\text{ cm}^{-1}$, Br^- : $1580\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$, I^- : $1563\text{--}1557\text{ cm}^{-1}$.

La bande d'intensité moyenne 1411 cm^{-1} est attribuée à la vibration de balancement hors du plan (wagging) $\omega \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ par analogie avec le résultat d'EBSWORTH et SHEPPARD (49) concernant l'iodure de diméthylammonium (voir aussi (48)).

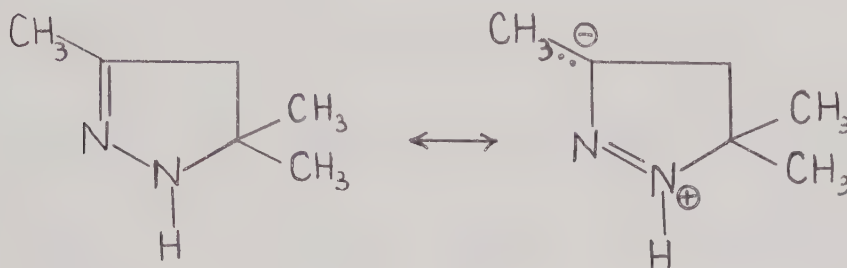
Dans les sels d'amines secondaires, on trouve d'autre part une bande intense et fine dans la région 800 cm^{-1} qui a été attribuée à la vibration de balancement dans le plan (rocking) $\rho \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ (48, 49, 50) ; pour le chlorhydrate de triméthyl-3, 5, 5 pyrazoline, elle se situe à 791 cm^{-1} .

Il est important de remarquer que le sel IV, qui ne contient pourtant pas de groupement immonium, présente cependant les deux caractéristiques que nous avons discutées : déplacement de la $\nu\text{C}=\text{N}$ vers les grandes fréquences lors de la protonation ($1626 \rightarrow 1649\text{ cm}^{-1}$) et présence de bandes dans la région $2\ 000\text{ cm}^{-1}$.

Ces dernières proviennent en fait du $>\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction (*****) ; quant au déplacement de la $\nu\text{C}=\text{N}$,

(*****) - En effet, elles sont absentes dans le cation tétraméthyl-1, 3, 5, 5 pyrazolinium-2 V (il faut utiliser l'iodure comme anion pour dégager la région considérée), ce qui correspond au passage sel d'amine secondaire à sel d'amine tertiaire.

on pourrait être tenté de l'attribuer dans le cas des pyrazolines-2 à la suppression de l'interaction de type "énamine" (51) qui dans la base VI diminue le caractère double liaison de la liaison $C=N$.

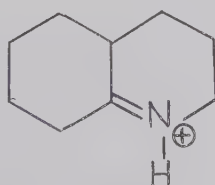


VI.

la $\nu_{C=N}$ se trouve effectivement à 1626 cm^{-1} pour la pyrazoline VI (et à $1590\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ pour les pyrazolines non substituées en 3), tandis que pour un groupe $C=N$ isolé, on l'observe généralement vers 1650 cm^{-1} .

Malgré son caractère apparemment satisfaisant, ce type d'explication ne doit pas trop faire illusion ; en effet, nous avons déjà indiqué, dans le cas d'un groupe azométhine isolé, que le déplacement de la fréquence par protonation intervient, comme l'a montré WITKOP (3a), dans un sens opposé à celui que l'on pourrait prévoir sur les mêmes bases. Il faut également tenir compte du fait qu'en général, la fréquence observée ne correspond pas uniquement à la vibration de valence d'une double liaison isolée, mais à un certain couplage de cette vibration avec celles de valence et de déformation des liaisons voisine (52).

Nous avons enfin, repris et complété l'étude de WITKOP (3b) sur le chlorhydrate d'octahydroquinoléine VII



VII.

Dans le tableau n° 2 figurent nos résultats dans le CDCl_3 à côté de ceux de WITKOP dans le CHCl_3 .

-Tableau n° 2-

Attribution	Ce travail			WITKOP (3b)
	Chlorhydrate	Deutériochlorhydrate	Chloroantimoniate(*)	Chlorhydrate
$\checkmark \text{NH libre}$	3 200	2830 (R : 1,34)	3 280	—
$\checkmark \text{NH ass.}$	2 650	2050 (R : 1,29)	—	2 500
Immonium	2150, 2015 1933, 1896 1836 (**)		absentes	2185, 2120 1992, 1912
$\checkmark \text{C}=\text{N}^+$	1 693	1 670	1 670	1 694
δNH	1 240	972 (R : 1,29)		
γ	1 072	825 (R : 1,30)		

(*) Pastille KBr

(**) Par dilution (solution 0,04 moles/litre) ces bandes se déplacent 2191, 2123, 2000 et 1892 cm^{-1} .

Notons tout d'abord un net déplacement de $\checkmark \text{C}=\text{N}^+$ en passant de $>\text{C}=\text{NH}-$ à $>\text{C}=\text{ND}-$. D'autre part, les bandes immonium sont sensibles à la concentration et absentes dans le chloroantimoniate, ce qui tendrait à indiquer qu'elles sont dues à des associations avec l'anion. La comparaison des spectres du chlorhydrate et du deutériochlorhydrate nous a permis d'identifier sans ambiguïté les déformations NH dans le plan et hors du plan d'un groupe immonium dans une molécule non aromatique.

Ces valeurs son assez proches de celles données par COOK (53) pour le chlorure de pyridinium : $\delta \overset{+}{\text{NH}}$: 1244, $\delta \overset{+}{\text{ND}}$: 928, $\gamma \overset{+}{\text{NH}}$: 945, $\gamma \overset{+}{\text{ND}}$: 720 cm^{-1} .

Ce même auteur, dans une publication postérieure (48), caractérise la $\delta \overset{+}{\text{NH}}$ d'amine tertiaires à azote sp^2 par une bande à 1258 cm^{-1} pour d'autres sels de bases azotées hétéroaromatiques, et aussi pour certains produits non aromatiques ; il s'agit cependant de substances complexes possédant plusieurs centres basiques et plusieurs formes de résonance possibles, qui rendent l'attribution moins spécifique que dans le cas du chlorhydrate d'octahydroquinoléine VII ou l'azométhine protoné est le seul groupe fonctionnel de la molécule.

Le cation amidinium a déjà fait l'objet de plusieurs travaux (53,54,55), toutefois, étant donné la très importante délocalisation de la charge, les fréquences de déformation $=\overset{+}{\text{NH}}$ et $=\overset{+}{\text{NH}}_2$, dans la mesure où elles ont pu être attribuées sans ambiguïté, sont spécifiques de ces cations et non comparables à nos résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. ELGUERO et R. JACQUIER, J. Chim. Phys. 62, 1239 (1965)
- (2) B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5597 (1954).
- (3)a. B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5597 (1954).
- (3)b. B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2873 (1956).
- (4) B. WITKOP, J. B. PATRICK et H. M. KISSMAN, Chem. Ber. 85, 949 (1952).
- (5) L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, (2nd Ed.)
Methuen, 260 (1958).
- (6) K. NAKANISHI, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, 39 (1962)
- (7) C.N.R. RAO, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic
Press, 253 (1963).
- (8) C. G. OVERBERGER et G. KESSLIN, J. Org. Chem. 27, 3898 (1962).
- (9) J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, Bull. Soc. Chim. France 1105 (1953)
- (10) R. A. HEACOCK et L. MARION, Can. J. Chem. 34, 1782 (1956).
- (11) K. NAKANISHI, T. GOTO et M. OHASHI, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 403 (1957)
- (12) C. SCHOPE, H. KOOP et G. WERNER, Chem. Ber. 93, 2457 (1960).
- (13) C. BRISSETTE et C. SANDORFY, Can. J. Chem. 38, 34 (1960).
- (14) B. CHENON et C. SANDORFY, Can. J. Chem. 36, 1181 (1958).
- (15) C. W. YOUNG, R. B. DU VALL et N. WRIGHT, Anal. Chem. 23, 709 (1951)
- (16) H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem. 63, 608 (1959), Ibid, 65, 821 (1961)
- (17) W. OTTING, Chem. Ber. 89, 2887 (1956).
- (18) A. M. BELLOCQ, C. PERCHARD, A. NOVAK et M.-L. JOSIEN, J. Chim. Phys.
62, 1334 (1965).
- (19) K. T. POTTS, Chem. Rev. 61, 87 (1961).
- (20) W. LOGEMANN, D. ARTINI, L. CANAVESI et G. TOSOLINI, Chem. Ber.
96, 2909 (1963).
- (21) G. DE STEVENS, A. HALAMANDRIS, P. WENK et L. DORFMAN, J. Amer. Chem.
Soc. 81, 6292 (1959).
- (22) S. REFN, Spectrochim. Acta 17, 40 (1961).
- (23) A. MUSTAPHA, W. ASKER, A. H. HARHASH, K.M. FODA, H. H. JAHINE et
N. A. KASSAB, Tetrahedron 20, 531 (1964).
- (24) W. KOLLER et P. SCHLACK, Chem. Ber. 96, 93 (1963).
- (25) H. SAITO, K. NUKADA et M. OHNO, Tetrahedron Letters 2124 (1964).

- (26) M. J. LEONARD et V. M. GASH, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2781 (1954)
- (27) G. OPITZ, H. HELLMANN et H. W. SCHUBERT, Ann. 623, 117 (1959).
- (28) D. COOK, Can. J. Chem. 40, 2362 (1962).
- (29) B. P. SUSZ, Bull. Soc. Chim. France 2671 (1965).
- (30) R. A. WALTON, Quaterly Rev. 19, 126 (1965).
- (31) J. D. S. GOULDEN, J. Chem. Soc. 997 (1953).
- (32) R. KUHN et H. SCHRETZMANN, Chem. Ber. 90, 557 (1957).
- (33) N. J. LEONARD et J. V. PAUKSTELIS, J. Org. Chem. 28, 3021 (1963)
- (34) R. L. HINMAN et J. LANG, Tetrahedron Letters 21, 12, (1960).
- (35) R. L. HINMAN et E. B. WHIPPLE, J. Amer. Soc. 84, 2534 (1962).
- (36) J. ELGUERO et R. JACQUIER, Bull. Soc. Chim. France 769 (1965).
- (37) J. ELGUERO, R. GIL, R. JACQUIER et C. MARZIN, Résultats non publiés.
- (38) L. A. COHEN et B. WITKOP, J. Amer. Chem. Soc. 77 6595 (1955).
- (39) J. KISSANYI, Bull. Soc. Chim. France 722 (1965)
- (40) W. C. HOWELL, M. KTENAS et J. M. McDONALD, Tetrahedron Letters 1719 (1964)
- (41) V. G. VINAKUROV, V. S. TROITSKAYA, I. I. GRANDBERG et YU. A. PENTIN,
J. Gen. Chem. (U. S. S. R.) 33, 2531 (1963).
- (42) R. MECKE, DMS Index, n° 5150 (10/59).
- (43) B. V. IOFFE et K. N. ZELENIN, J. Gen. Chem. (U. S. S. R.) 33, 3521 (1963)
- (44) J. A. ELVIDGE et V. A. MOSS, J. Chem. Soc. 6072 (1964).
- (45) S. OLSEN et H. AALRUST, Ann. chem. 648 29 (1961).
- (46) J. ELGUERO et R. JACQUIER, Tetrahedron Letters 1175 (1965).
- (47) Ref. 5 p. 256 ; ref. 7 p. 250
- (48) D. COOK, Can. J. Chem. 42, 2292 (1964).
- (49) E. A. V. ERSWORTH et N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta 13, 261 (1959).
- (50) N. B. COLTHUP, J. Opt. Soc. Amer. 40, 397 (1950).
- (51) P. BOUCHET, J. ELGUERO et R. JACQUIER, Tetrahedron Letters 3317 (1964)
- (52) D. COOK, Can. J. Chem. 39, 2009 (1961).
- (53) J. C. GRIVAS et A. TAURINS, Can. J. Chem. 37, 1260 (1959).
- (54) R. MECKE et W. KUTZELNIGG, Spectrochim. Acta 16 1216 (1960).
- (55) P. BASSIGNANA, C. COGROSSI, G. POLLA et S. FRANCO, Ann. Chim. (Roma)
53, 1212 (1963).

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

INTRODUCTION

Notre travail s'insère dans un ensemble de recherches effectuées au Laboratoire de Monsieur le Professeur JACQUIER, sur les hétérocycles azotés.

Les voies d'accès, ainsi que l'étude de la réactivité des pyrazolines-2 ont connu un grand développement, (1-5).

Parmi les méthodes physico-chimiques UV ; IR ; RMN ; pouvant étayer les connaissances structurales des pyrazolines-2, la RMN est apparue comme une méthode de choix (6 à 21).

Citons pour mémoire quelques exemples significatifs des applications de cette technique.

SHINE et collaborateurs (6) ont pu montrer que le composé décrit par MATSOYAU (22) comme la méthyl-3 (2, 4-dinitrophényl) 1-pyrazoline-2, n'est pas une pyrazoline-2, mais la 3-(3' oxobutyl)-6-nitrobenzo-triazole-1-oxyde. La RMN leur permet, également, d'identifier la méthyl-3 DNPPH (⌘) (spectre dans la perdeuteriopyridine), la méthyl-3-DNPPH (CDCl₃) et la diphényl-1,5 pyrazoline-2 (CS₂).

(⌘) Nous emploierons les abréviations suivantes, préconisées par JACQUIER (5) :

p-NPPH : paranitrophényl-1 pyrazoline-2
DNPPH : dinitro-2', 4' phényl-1 pyrazoline-2
TNPPH : trinitro-2', 4', 6' phényl-1 pyrazoline-2

HASSNER et MICHELSON (7) reprennent les travaux de BARONI et coll., relatifs à l'isomérisie cis-trans des pyrazolines-2 et différencient en particulier, les tétraphényl-1,3,4,5 pyrazoline-2 cis et trans.

Plus récemment, certains auteurs ont étudié d'autres cas d'isomérisie cis-trans des substituants en position 4 et 5 (18, 20).

BREY et JONES (8) établissent la structure de deux méthyl éthyl esters mixtes de l'acide phényl-4 pyrazoline-2;3,5 dicarboxylique en comparant les spectres obtenus à ceux de composés modèles appropriés (les spectres sont déterminés dans le tétrachlorure de carbone, les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au benzène dans le deutériochloroforme).

JACQUIER et coll. (9), dans une étude relative aux N-aryl pyrazolines, donnent quelques paramètres relatifs aux spectres RMN et différencient la diméthyl-4,4 isopropyl-5 pyrazoline-2 de son isomère l'isopropyl-3 diméthyl-4,4 pyrazoline-2.

Toutefois, il faut noter que les données RMN, concernant les pyrazolines-2 publiées jusqu'à ce jour, sont extrêmement fragmentaires ; les spectres n'étant le plus souvent que partiellement analysés.

D'autre part, comme nous l'avons souligné, les solvants ainsi que les références internes utilisées, sont très divers, rendant aléatoire, voire impossible, toute comparaison susceptible de nous éclairer sur le rôle des substituants.

Il convenait donc, disposant à présent de séries homogènes de pyrazolines-2 (5), de faire une étude RMN systématique. Tel est le but que nous nous sommes assignés.

Après avoir signalé la géométrie des pyrazolines-2, nous exposons les méthodes qui nous ont permis de résoudre les systèmes types rencontrés dans l'analyse des spectres RMN.

Nous nous attachons ensuite à interpréter les déplacements chimiques et les constantes de couplage observés en fonction de la nature des substituants en positions 1, 3, 4, 5.

Enfin, nous reprenons les travaux de HASSNER et MICHELSON relatifs aux : "Effets lointains" occasionnés par la substitution d'un hydrogène en 4 (ou 5) par un méthyl en 4 (ou 5) sur le déplacement chimique des protons en 5 (ou 4), en tenant compte de nos propres résultats ainsi que des données les plus récentes de la littérature.

CHAPITRE I

A- STRUCTURE DES PYRAZOLINES ET NOMENCLATURE.

A₁- Structure des pyrazolines.

A₂- Nomenclature.

B- ANALYSE DES SPECTRES.

B₁- Systèmes A₂B₂

B₂- Systèmes ABX

B₃- Systèmes ABC

B₄- Système N- ϕ

B₅- Système N-p NP

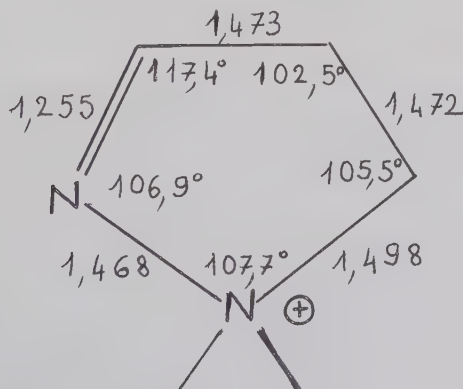
B₆- Système N-d NP

A- STRUCTURE ET NOMENCLATUREA₁ - STRUCTURE

Les pyrazolines-2 sont d'après la classification des hétérocycles d'ALBERT (23) des substances hétéroéthyléniques. A la différence des pyrazoles, les positions 3 et 5 des pyrazolines-2 ne sont pas identiques. Les doublets libres des azotes sont moins délocalisés. GONZALEZ (24) a montré que cette plus grande disponibilité des doublets libres des azotes expliquait en grande partie la plus grande basicité des pyrazolines-2, par rapport aux pyrazoles. D'autre part, (cf. Etude IR) nous avons indiqué que les pyrazolines-2 possèdent un comportement énamine, conférant à la liaison C = N un caractère simple liaison partiel (fig. 1).



NARDELLI et FAVA (25) ont établi la structure de chlorhydrate de pyrazoline elle-même. Les résultats sont consignés dans la figure 2.



Ces auteurs montrent que la double liaison $C = N$ est parfaitement localisée la distance $N_2 - C_3 = 1,255 \text{ \AA}$ correspond en effet, aux valeurs généralement admises pour les longueurs des liaisons $C = N$.

D'autre part, le cycle pyrazolinique est à la fois plan et plan de symétrie du cation pyrazolinium.

Ces résultats sont-ils transposables, du moins en ce qui concerne $\hat{C}_4$, $\hat{C}_5$ et C_4-C_5 , aux pyrazolines-bases en solution ?

Remarquons, tout d'abord, qu'aucune données structurales n'existent sur les pyrazolines elles-mêmes. HASSNER et MICHELSON (7) dans une étude relative à l'isomérisie cis-trans des pyrazolines -2 disubstituées en 4 et 5, utilisent les longueurs de liaisons $C - C$, et les angles de valence standards, respectivement :

$$C_4 - C_5 = 1,54 \text{ \AA}$$

et

$$\hat{C}_4 = \hat{C}_5 = 109^\circ 30'.$$

Il nous est apparu raisonnable dans la partie de notre travail consacrée aux effets lointains d'un substituant méthyle sur le glissement chimique des protons en 4 et 5 de tenir compte des données structurales de NARDELLI et FAVA.

On sait, en effet, (26), que l'angle de valence θ d'une amine secondaire est de l'ordre de 107° , or



Θ du chlorhydrate de pyrazoline = $107^{\circ}7$. Il semble donc que le cycle de la pyrazoline elle-même soit moins tendu que celui de son sel.

En conclusion, il est très plausible que la structure d'une pyrazoline est très peu modifiée quand on passe de son sel à la base elle-même, et en particulier, ce passage doit peu influencer sur les paramètres relatifs aux carbones C_4 et C_5 et à la liaison C_4-C_5 .

A₂- Nomenclature

Le grand nombre de pyrazoline-2 étudiées, plus d'une centaine, nous a incité, dans un but de simplification à donner en fin de l'ouvrage un tableau synoptique des principales pyrazolines, le plus souvent citées.

Une pyrazoline quelconque (figure 3) est exprimée par la figure 4.

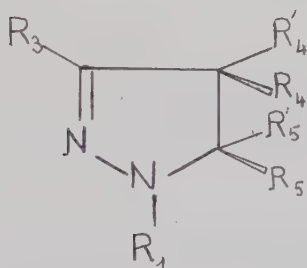


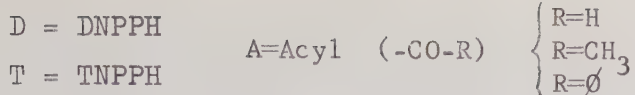
figure 3.



figure 4.

A l'intérieur du cycle, les lettres correspondent aux N-substitutions ainsi :

- H = pyrazoline-2, NH
- C = pyrazoline-2, N-CH₃
- Ø = pyrazoline-2, N-C₆H₅
- P = pNPPH



Exemple : figure 5

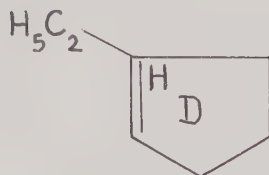


Fig. 5.-

signifie que nous avons étudié l'éthyl-3 pyrazoline-2 désignée par V (H), et l'éthyl-3 (dinitro-2', 4') phényl-1 pyrazoline-2 désignée par V (D).

Par convention R_4 et R_5 seront toujours les substituants en 4 et 5, situés en avant du plan du cycle, et R'_4 et R'_5 , ceux situés en arrière du plan.

Nous désignerons par ABX le système constitué par $R_4 = R'_4 = R'_5 = \text{H}$ (R_5 étant un méthyl ou un phényl).

De même pour les DNPPH, $A'B'X'$ désigneront les protons de la partie dinitro-2,4 phényle.

La multiplicité des signaux, découle directement des couplages, aussi toutes les fois où la résolution du spectre est complète, nous ne la mentionnerons pas. Toutefois, dans le cas du phényle, nous signalerons si celui-ci a l'aspect d'un multiplet (m) ou d'un singulet(s).

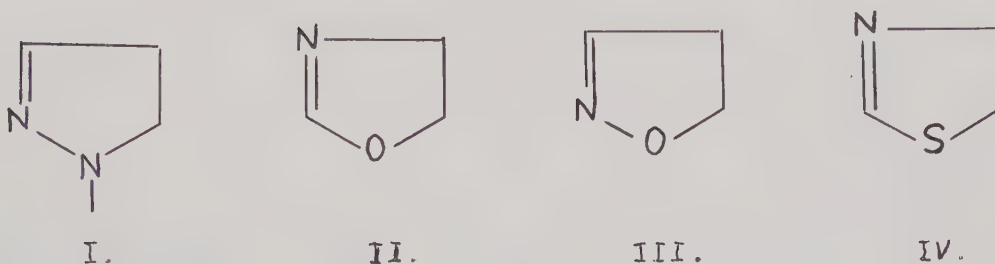
Les spectres RMN ont été déterminés par MM. ARNAL, GAUFFIER et WYLDE au moyen d'un appareil "Varian, modèle V-4311"

fonctionnant sous 56,4 MHz ou sur "Varian A-60" fonctionnant sous 60MHz. Les solutions sont à 10 % environ dans le deutériochloroforme, lorsque la solubilité le permet, mais de toute façon, les déplacements chimiques, excepté celui du NH, sont peu sensibles à la concentration comme l'ont déjà signalé MOORE et HABRAKEN (27, 28).

Nous adoptons l'échelle de Tiers pour les déplacements chimiques. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz.

B- ANALYSE DES SPECTRES

Les pyrazolines-2 (I) présentent des analogies de structure avec les oxazolines (II), les isoxazolines (III) et les thiazolines (IV).

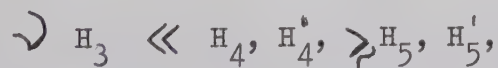


et de ce fait l'étude RMN des substituants en 4 et 5 pose des problèmes qui sont du même type (29, 30, 31).

En particulier, AVERSA, CUM et CRISAFULLI (29) ont montré que les spectres RMN des systèmes A_2B_2 constitués par les méthylènes en 4 et 5 des isoxazolines-2 présentent le même caractère de dégénérescence que ceux que nous avons rencontrés dans le cas des pyrazolines-2.

D'une manière générale, les spectres RMN des pyrazolines-2 peuvent être résolus par une analyse du premier ordre.

Une caractéristique remarquable est que, quelle que soit la nature d'un ou de plusieurs substituants R_i ($i = 1, 3, 4, 4', 5, 5'$) nous avons toujours la filiation suivante :



Cet ordre est conforme à celui attendu : d'une part H_3 est un proton vinylique, d'autre part H_5 et $H_{5'}$, liés à un carbone sp^3 sont déblindés par l'effet de l'atome d'azote et doivent donc sortir à un champ plus faible que H_4 et $H_{4'}$.

Les spectres du premier ordre n'offrent aucune difficulté quant à l'attribution des déplacements chimiques et à l'évaluation des constantes de couplages. Les seuls problèmes qui peuvent surgir sont dûs aux pyrazolines-2 disubstituées en 4, 5 où deux isomères sont possibles. Nous verrons, plus loin, à la lumière des effets de blindage, d'un groupe G présentant une anisotropie diamagnétique, comment on peut différencier les isomères cis et trans

Examinons, à présent, l'analyse des systèmes plus complexes, ainsi que l'analyse des groupements phényl, paranitrophényl et dinitrophényl.

B₁- SYSTEMES A_2B_2 , A_2B_2X , $A_2B_2X_3$

La partie A_2B_2 du spectre des pyrazolines-2 est constituée par les méthylènes en 4 et 5. ($R_4 = R_{4'} = R_5 = R_{5'} = H$) H_5 et $H_{5'}$, sortant à des champs plus faibles que H_4 et $H_{4'}$, nous désignerons toujours par la suite les protons en 4 par A_2 et en 5 par B_2 .

Si $R_3 = H$ nous avons un système A_2B_2X où les fréquences dûes aux protons H_4 et $H_{4'}$ présentent une multiplicité plus élevée par couplage avec H_3 . Le proton H_3 sort sous la forme d'un triplet mal résolu, la constante de couplage J_{3-4} étant très faible

$$(J_{3-4} \sim 1 - 2 \text{ hertz})$$

De même si $R_3 = CH_3$, nous avons un système $A_2B_2X_3$ où les fréquences dûes aux protons H_4 et $H_{4'}$, (A_2) ont une multiplicité quatre fois plus élevée que dans le système A_2B_2 pur ; A_2 se présente dans ce cas sous la forme de trois massifs mal résolus.

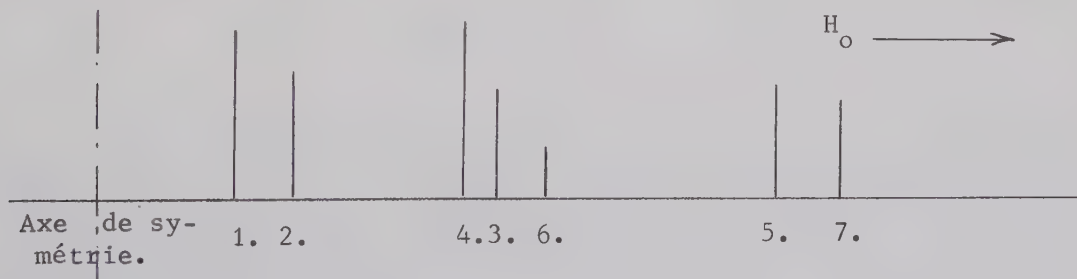
Données numériques relatives au système A_2B_2
(partie B_2), de la pyrazoline-2, elle-même.-

ν_1	= 177,5 Hertz	ν_2	= 179,1 Hertz
ν_4	= 186,45 "	ν_3	= 188,0 "
ν_6	= 190,1 "	ν_5	= 195,8 "
ν_7	= 198,8 "	$\nu_0\delta$	= 36,75 "

Tableau 1.

Un tel système peut alors être analysé comme un système A_2B_2 ayant des constantes de couplage J_{cis} et J_{trans} égales entre elles $J = J'$ (33). Dans ce cas particulier le spectre devient indépendant de J_A et J_B et sa forme est caractéristique du rapport $J/\nu_0\delta$ où $\nu_0\delta = \nu_A - \nu_B$ exprimé en hertz. Il en résulte que la fréquence de la transition 4 donne directement ν_A (ou ν_B) et que $(\nu_7 - \nu_2)$ est égal à $2J$. Les différences de déplacements chimiques observées entre ν_A et ν_B sont de l'ordre de $0,7 \tau$.

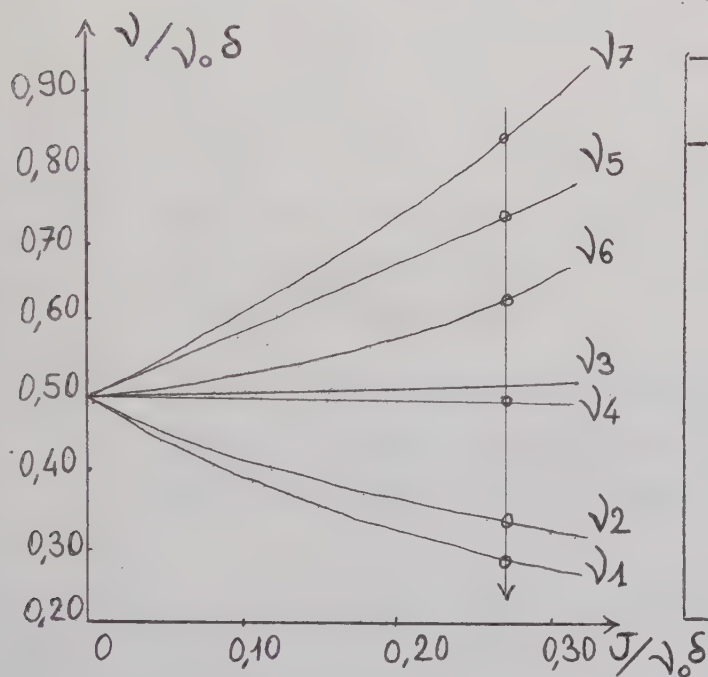
Le système de numérotation des transitions que nous avons adopté est conforme à celui préconisé par EMSLEY, FEENEY et SUTCLIFFE (34a). Les données numériques sont données à titre d'exemple pour la pyrazoline elle-même dans le tableau 1.



Le graphique exprimant $\nu/\nu_0\delta$ (ν exprime la différence de déplacement chimique entre le centre de symétrie du système A_2B_2 et ν_i de la transition i) en fonction de $\frac{J}{\nu_0\delta}$ est obtenu à partir des fréquences ν_i théoriques (34b), d'un système A_2B_2 pour lequel $J = J'$.

Il suffit alors de vérifier que les valeurs $\nu_i/\nu_0\delta$ calculées à partir du spectre brut donné par les systèmes A_2B_2 des pyrazolines s'alignent suivant une droite parallèle à l'axe $\nu/\nu_0\delta$.

C'est ce que nous avons fait pour tous les systèmes A_2B_2 rencontrés ; à titre d'exemple nous donnons les calculs relatifs à la pyrazoline-2 elle-même (tableau 2).



Transition	ν	$\nu/\nu_0\delta$
1	9,49	0,258
2	11,13	0,303
4	18,45	0,502
3	19,98	0,544
6	22,11	0,602
5	27,83	0,757
7	30,78	0,837

Tableau 2.

Il convient de souligner que le spectre ne donnant qu'une seule constante de couplage, on pourrait penser qu'accidentellement les constantes de couplage J_{cis} et J_{trans} sont effectivement égales. Cependant, GUTOWSKY et GRANT (35) ont effectué des calculs théoriques qui montrent que les spectres sont aussi compatibles avec un système $AA'BB'$ qui remplirait les conditions suivantes :

$$\begin{array}{l} |J_{AA'} + J_{BB'}| \gtrsim 5 |J_{AB} - J_{AB'}| \\ |J_{AA'} - J_{BB'}| \gtrsim 5 |J_{AB} - J_{AB'}| \end{array}$$

Cette dernière interprétation ne doit pas, à priori, être écartée. Nous savons (7) que pour les pyrazolines-2 $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$

$$(J_{\text{cis}} \sim 10 \text{ hertz}, J_{\text{trans}} \sim 6 \text{ hertz})$$

et il est difficile d'expliquer pourquoi, lorsque nous avons un système A_2B_2 , ces deux constantes de couplages deviennent égales entre elles.

Malheureusement, si nous connaissons J_{AB} , $J_{AB'}$ et $J_{AA'}$ (voir système ABX) nous n'avons pas pu calculer $J_{BB'}$ (voir système ABC), aussi ne nous est-il pas possible de trancher entre les deux interprétations qui nous sont offertes.

Un argument, toutefois, plaide en faveur de l'égalité accidentelle de J_{cis} et J_{trans} . En effet, si nous avons toujours $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$ dans les systèmes ABX, nous avons par ailleurs rencontré deux exceptions :

- Premièrement, en série NH, les pyrazolines-2 XXI (H), XXII (H) et XXV (H) montrent des constantes de couplages J_{cis} et J_{trans} de l'ordre, respectivement, de 10,6 et 9,3.

- Deuxièmement, la pyrazoline XI (H)_{cis} donne une constante de couplage $J_{\text{cis}} = 9$ et XI (H)_{trans} conduit à :

$$J_{\text{trans}} = 10$$

Nous avons dans ce cas non seulement l'égalité mais, une inversion des ordres de grandeur de J_{cis} et J_{trans} à laquelle il est difficile de donner une interprétation cohérente.

B₂- SYSTEME ABX

Ces systèmes sont constitués par le méthylène en 4 et un méthine en 5 ($R_4 = R'_4 = R'_5 = H$), $R_5 = CH_3$ ou C_6H_5 , et R_1 , R_3 quelconque.

Les deux protons H_4 et H'_4 ne sont plus équivalents, H_A en position cis par rapport à R_5 , est blindé par ce dernier (+ 0,36 τ) ; H_B , trans par rapport à R_5 est déblindé (- 0,18 τ) de même H_X est déblindé par R_5 (-0,46 τ).

Il s'en suit la filiation suivante :

$$\nu H_A > \nu H_B \gg \nu H_X$$

Les constantes de couplage J_{cis} et J_{trans} sont de même signe et telles que $J_{cis} > J_{trans}$ (7), J_{gem} est de signe contraire (21) et très supérieure en valeur absolue à J_{cis} soit :

$$|J_{AB}| \gg J_{BX} > J_{AX}$$

La partie AB du spectre est perturbée quand H_A et H_B sont couplés avec R_3 , c'est le cas par exemple lorsque $R_3 = CH_3$

Les constantes de couplage $JH_A - CH_3$ et $JH_B - CH_3$ étant très faibles et de même ordre de grandeur (J de 1 à 2 hertz) nous ne pensons pas pouvoir les différencier avec suffisamment de précision et à l'encontre de SHINE (6) nous ne donnerons que la valeur moyenne.

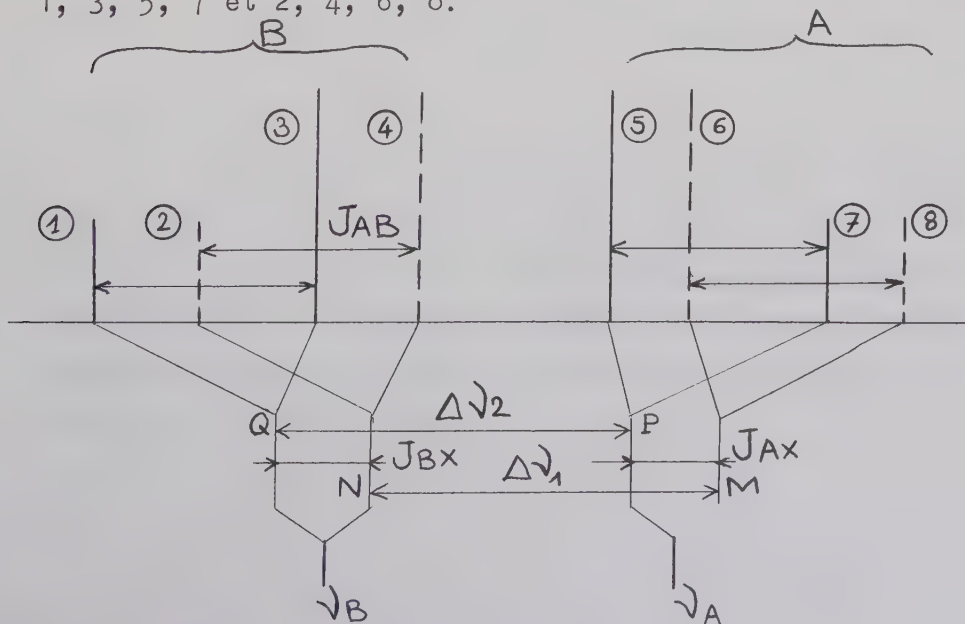
Les huit pics de la partie AB du système ABX sont alors élargis et rendent le pointage moins précis.

De même, lorsque $R_3 = H$, AB subit également une perturbation par couplage avec H_3 . Toutefois, la précision des mesures n'est pas sensiblement compromise puisque chaque pic du système AB est simplement dédoublé, l'intervalle ainsi créé étant égal soit à $J_{HA} - H_3$ (partie A du spectre) soit à $J_{HB} - H_3$ (partie B du spectre). Nous retrouvons ces constantes de couplage dans le triplet, souvent mal résolu, représentatif du proton vinylique ($\tau \sim 2,9 - 3,2$), c'est pourquoi ici encore nous ne donnerons qu'une valeur moyenne de $J_{H_3} - H_4$.

La méthode utilisée pour le calcul de la partie AB est la "méthode des sous-spectres" telle qu'elle a été exposée au cinquième Congrès de Résonance Magnétique Nucléaire VARIAN-ZURICH (septembre 1965), (cf. DIEHL et collaborateurs (36)).

Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter que des calculs simples et rapides et surtout, de donner des résultats extrêmement précis lorsqu'on les compare à ceux obtenus à partir de calculs théoriques.

Elle consiste essentiellement à considérer les huit transitions de la partie AB du système ABX (voir schéma) comme deux sous-spectres constitués respectivement par les transitions 1, 3, 5, 7 et 2, 4, 6, 8.

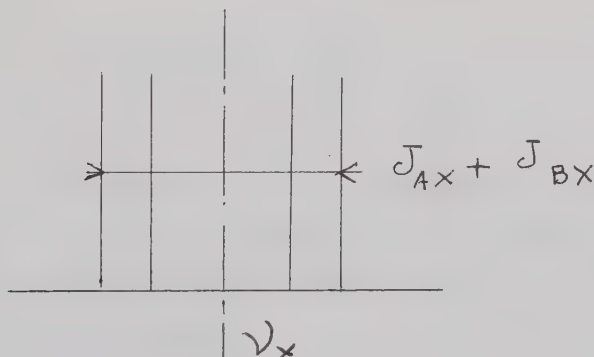


Chacun de ces sous-spectres est alors traité comme un "véritable système AB isolé" constitué par deux protons couplés entre eux. On calcule ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta \nu_1 &= \sqrt{(8-2)(1-4)} = MN \\ \Delta \nu_2 &= \sqrt{(7-1)(5-3)} = PQ\end{aligned}$$

Puis J_{AX} et J_{BX} étant du même signe on associe MP et NQ qui donnent respectivement les valeurs de J_{AX} et J_{BX} . D'autre part, les milieux de MP et NQ fournissent ν_A et ν_B . On sait par ailleurs que $(1-3) = (2-4) = (5-7) = (6-8) = J_{AB}$ ce qui parachève la connaissance des paramètres caractéristiques d'un système ABX.

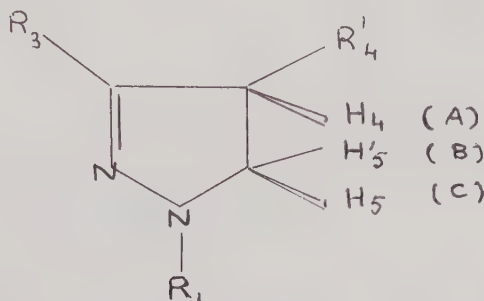
Notons également que lorsque X n'est couplé qu'avec AB, il se présente sous la forme d'un quartet dont l'intervalle entre les pics extrêmes représente $J_{AX} + J_{BX}$, fournissant ainsi un moyen de vérification partielle des valeurs J_{AX} et J_{BX} calculées.



Cette possibilité disparaît cependant, lorsque X est couplé également avec R_5 (ex : $R_5 = CH_3$), le quartet devient un sextet ou un heptuplet aux pics larges et symétriques par rapport au centre, dont l'enveloppe a l'allure d'une courbe de GAUSS. On ne peut alors en déduire que la fréquence ν_X du proton X en prenant le centre de ce multiplet.

B₃- SYSTEMES A. B. C.

Ces systèmes sont constitués par le méthylène en 5 et un méthine en 4 ($R_4 = R_5 = R'_5 = H$), $R'_4 = CH_3$, (nous n'avons pas pu analyser les systèmes ABC occasionnés par $R'_4 = C_6H_5$) et R_1 et R_3 quelconques.



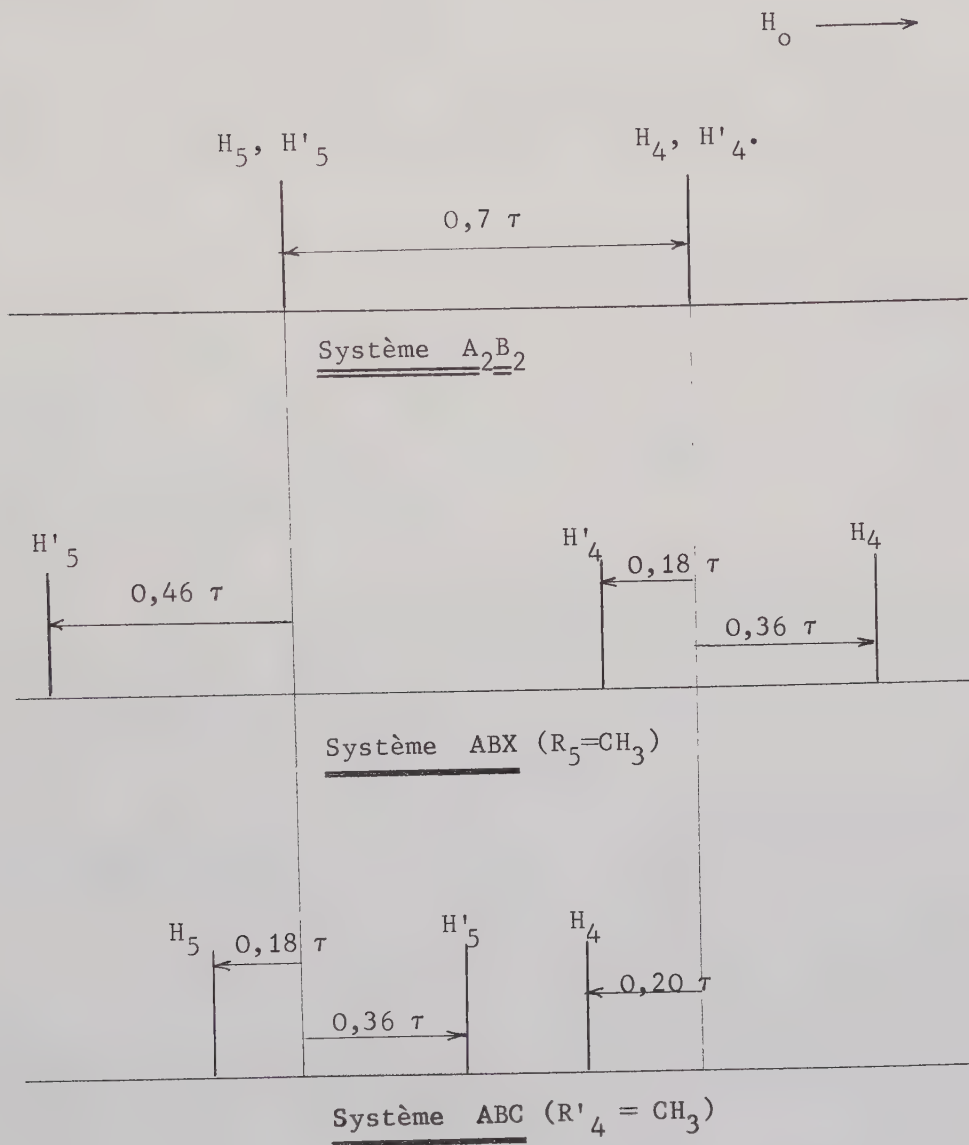
Par comparaison avec les pyrazolines non substituées en position 4 et 5, les deux protons H_5 et H'_5 ne sont plus équivalents, H'_5 en position cis par rapport à R'_4 est blindé par ce dernier (+ 0,36), H_5 trans par rapport à R_5 est déblindé (- 0,18) ; de même H_A est déblindé par R_5 (- 0,20).

Les glissements chimiques se présentent donc dans l'ordre suivant $\nu_{H_A} \gg \nu_{H_B} > \nu_{H_C}$. Notons que si l'effet de R'_4 sur H_5 et H'_5 est du même ordre de grandeur que celui de R_5 sur H_4 et H'_4 , il n'en est pas de même pour l'effet de R_4 ou R_5 sur un proton geminé (tableau).

Ce résultat a été acquis par Double Résonance Magnétique Nucléaire, en provoquant la coalescence des deux signaux du méthyle en 4, dûs au couplage avec le proton geminé, d'où la connaissance du déplacement chimique de ce dernier proton.

- Glissements chimiques comparés des protons H_4 , H'_4 , H_5 et H'_5 dans les systèmes A_2B_2 , ABX et ABC (les valeurs indiquées sont les valeurs moyennes).

Tableau III



La résolution complète des systèmes ABC par un traitement théorique s'est soldée par un échec. Les couplages des protons ABC avec le reste de la molécule, ainsi que l'attribution des bandes du massif ABC, souvent mal résolu, ont été les principales difficultés rencontrées.

Les spectres théoriques obtenus ne cadrent pas parfaitement avec l'expérience ; aussi ne pouvons nous donner que les déplacements chimiques à l'exclusion des constantes de couplage.

ν_A est déterminé comme indiqué plus haut, ν_B et ν_C ont pu être attribués grâce aux spectres réalisés à 100 M Hz sur un appareil VARIAN HA 100 des Laboratoires de Chimie Physique II et Chimie P. C. IV de la Faculté des Sciences de Toulouse, par les soins de M.M. BARRANS et ROUSSEL, auxquels nous exprimons toute notre reconnaissance.

Les systèmes ABC deviennent des systèmes ABM assez mal résolus, mais qui permettent toutefois, par une analyse du premier ordre de déterminer ν_C (ν_M), ainsi que ν_B mais avec une précision moindre ($\pm 0,03 \tau$).

B₄ - GROUPES PHENYLE

L'absorption des groupes phényle appelle peu de commentaires. D'une manière générale, nous observons un massif compact ou deux massifs voisins dont l'intégration permet de différencier les deux protons en ortho de la substitution, et les trois protons en para et méta de la substitution.

Dans certains cas, le phényle apparaît sous la forme d'un singulet (s.) intense.

Nous verrons que l'aspect du phényle peut être interprété en terme de libre rotation autour de la liaison C - C liant le

phényle au reste de la molécule.

Notons enfin que les phénylpyrazolines-2 non substituées en 3, montrent un glissement chimique $\vee$ H_3 dans la même zone que les phényles. Toutes les fois, où il a pu y avoir une ambiguïté, celle-ci a été levée par Double Résonance, en irradiant au niveau du substituant 4 couplé avec H_3 .

B₅- p NPPH

Les protons du groupe paranitrophényle constituent un système $A'_2B'_2$ très dégénéré dans les conditions de notre enregistrement, puisque les transitions 1,2,9 et 10 donnent une seule raie (également 3,4,11 et 12). Nous avons effectué les calculs selon MARTIN et DAILEY (37). Du fait de la superposition de transitions 9 et 10 (et 11 et 12), $M = 0$, $J_A = J_B = J_{\text{méta}}$.

En outre, nous avons fait des approximations suivantes :

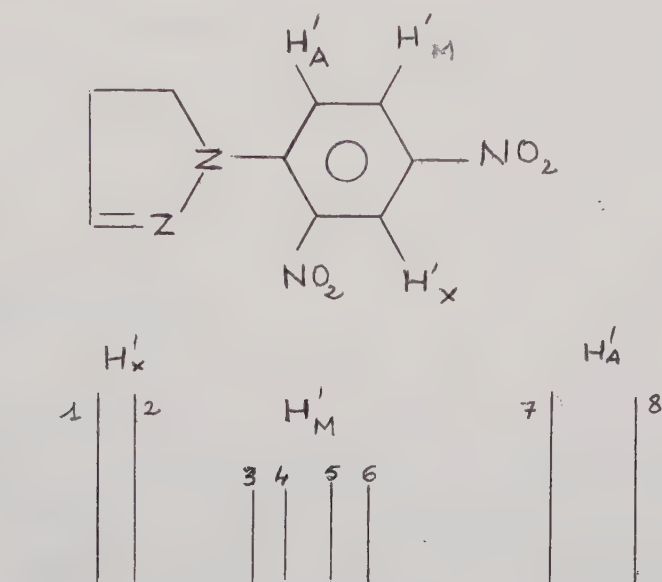
- premièrement, nous avons supposé que K est égal à la différence entre les transitions 5 et 6 (ou 7 et 8) ;

- deuxièmement, nous avons donné à J_{para} arbitrairement la valeur 0,3 Hz pour les produits.

En effet, un examen des spectres RMN de benzènes para-substitués de la littérature (37, 38) montre que J_{para} diffère peu de cette valeur. Nous avons mesuré alors N, C_N et K et calculé $J_{\text{méta}} = \frac{K}{2}$, $J_{\text{ortho}} = N - 0,3$ et $\Delta = (C_N^2 - N^2)^{1/2}$ (En fait, la différence entre $\quad$ et C_N étant très faible, de l'ordre de 0,01 - 0,02 τ on peut prendre $\Delta = C_N$).

B₆- DNPPH

Nous avons effectué une analyse de premier ordre des trois protons de la partie dinitrophényl, considéré comme un système AMX ou $J_{AX} = 0$



les intervalles 3-5, 4-6, et 7-8 ont été considérés comme J_{AM} (J_{ORTHO}) et les intervalles 1-2, 3-4, et 5-6 comme J_{MX} ($J_{méta}$)
 $\nu_{H'_A}$ $\nu_{H'_M}$ et $\nu_{H'_X}$ ont été pris aux centres des multiplets respectifs.

CHAPITRE II

ROLE DE LA N-SUBSTITUTION

- I - Méthyle
- II - Acyl
- III- Phényle
- IV - p NP
- V - DNP
- VI - TNP
- VII- Conclusion

ROLE DE LA N-SUBSTITUTION

Nous nous proposons d'étudier dans cette partie le rôle du groupe fixé sur l'atome d'azote en 1, en prenant comme terme de comparaison la pyrazoline-2 correspondante non substituée sur l'azote, et étant entendu que le reste de la molécule est identiquement substitué.

I- R₁ = Méthyle

La substitution de l'hydrogène fixé à l'azote par le méthyle, n'influe pas sensiblement sur le reste de la molécule. Seule la position 5 du cycle pyrazolinique, la plus sensible à l'effet inductif, I (+) du méthyl-1, enregistre un blindage appréciable

Ainsi pour H₅ de II (c) $\Delta\sigma = + 0,35 \tau$
 et pour 2 (CH₃)₅ de XIII (c) $\Delta\sigma = - 0,10 \tau$

Il est remarquable que pour la diméthyl-1,5 pyrazoline-2 le proton en 5 soit considérablement blindé au détriment, semble-t-il du méthyle géminé.

Respectivement :

$$\begin{aligned}\Delta\sigma(\text{H}) &= + 1,0 \tau \\ \Delta\sigma(\text{CH}_3) &= - 0,1 \tau\end{aligned}$$

Une généralisation est cependant prématurée étant donné le faible nombre de N-méthyl pyrazoline-2 étudiées.

II- R₁ = Acyl

Signalons d'abord que les spectres RMN, à vitesse lente, des N-formyl pyrazolines-2 II, VI, XX, et XXII (A) montrent un doublet aux champs faibles ($\tau = 1,04$ à $1,22$) attribué au proton aldéhydique.

Ce proton, dans la triméthyl 3, 5, 5 formyl -1 pyrazoline-2, XIII (A) se présente comme un singulet à $\tau = 2,94$ (ceci indique par ailleurs que H₁ est très sensible aux effets inductifs I (+) conjugués des trois méthyles).

En conclusion, il est établi sans ambiguïté que le proton aldéhydique est couplé avec H₅. La constante de couplage est très faible $J_{1-5} \sim 1$ hertz.

L'influence du substituant acyle (- CO - R) sur le reste de la molécule, est naturellement fonction de R. L'action du carbonyle, groupe fortement attracteur d'électrons est déterminant, et l'effet observé, en série N-acétyl, N-formyl, ou N-benzoyl, est un effet de déplacement vers les basses fréquences sur les protons du reste de la molécule.

L'ordre croissant des effets est le même que celui cité plus haut, ce qui est en accord avec les rôles relatifs des différents groupes R.

III- R₁ = C₆H₅A- Effet en C₃

1- Hydrogène en 3 :

Les termes de comparaison en série pyrazolines-2 et phényle-1 pyrazoline-2 sont : I, VI, IX et XXI.

Les différences de déplacements chimiques observés sont respectivement $\Delta\tau = + 0,10 ; + 0,03 ; + 0,15 ; + 0,0$ τ la valeur moyenne $\overline{\Delta\tau} = + 0,07$, quoique faible, indique que si le N-phényl joue un rôle au niveau de H_3 , il est contraire à celui qu'il joue dans tous les autres cas comme nous le montrerons par la suite .

2- Méthyle en 3

Termes de comparaison : II, VIII, XIII et XXV observés, respectivement, $\Delta\tau = - 0,08 ; - 0,08 ; - 0,06 ; - 0,02$ $- 0,04\tau$ $\overline{\Delta\tau} = - 0,05\tau$; l'ensemble des valeurs observées, (elles vont toutes dans le même sens) autorise à penser que $\overline{\Delta\tau}$, ou du moins son signe n'est pas fortuit.

3- Interprétation.

Il est remarquable que dans l'étude de l'influence du phényle en 1 sur le proton en 3 nous rencontrons la même anomalie apparente que dans celle de l'influence du phényle en 3 sur H_1 (voir plus loin)

Nous pensons pouvoir proposer une interprétation satisfaisante.

Si le phényl en 3, en α de la double liaison $C = N$, par son effet mésomère, inhibe le comportement énamine de la pyrazoline-2, le phényl en 1, semble le favoriser, permettant ainsi d'interpréter les déplacements chimiques légèrement plus élevés de H_3 d'une phényl-1 pyrazoline-2, par rapport à la pyrazoline-2, NH correspondante.

Les résultats obtenus par BOUCHET, ELGUERO et JACQUIER (11) sur la p-tolyl-1 phényl-3 pyrazoline-2, la phényl-1 p-tolyl-3 pyrazoline-2 et la di-p-tolyl-1,3 pyrazoline-2, vont dans le même sens que notre interprétation.

En ce qui concerne le méthyl-3, celui-ci inhibe le comportement énamine (effet $I_{(+)}$), et le phényl-1 joue alors son rôle classique : attracteur d'électrons, et par conséquent déblinde légèrement le méthyl en 3.

B- Effet en C₄

Les protons seuls, sont déblindés sensiblement, il faut distinguer deux cas :

1- Les deux protons sont équivalents,

termes de comparaison : I, II, XIII.

effet moyen : $\overline{\Delta\sigma} = -0,21 \tau$, déblindages observés : (-0,18 ; -0,19 ; -0,25)

2- Les deux protons ne sont pas équivalents,

Ils appartiennent à un système ABX ($R_4 = R'_4 = R'_5 = H$ et $R_5 = CH_3$ ou C_6H_5). Termes de comparaison : VI, VIII, XXI. On remarque qu'ils sont inégalement déplacés vers les plus basses fréquences selon qu'ils sont cis ou trans par rapport à R'_5 .

a) H_4 cis $\overline{\Delta\sigma}_{cis} = -0,16 \tau$ observés (-0,14 ; -0,14 ; -0,20)

b) H_4 trans $\overline{\Delta\sigma}_{trans} = -0,33 \tau$ observés (-0,30 ; -0,31 ; -0,39)

C- Effet en C₅

On observe un effet plus intense que pour les substituants en 4. Le méthyle subit un déblindage sensible s'il est géminé avec un autre méthyle, ainsi $\Delta\sigma = -0,18$ (comparaison

XIII (H), XIII ($\emptyset$).

Par contre s'il est associé à un hydrogène, il est beaucoup moins déblindé : $\overline{\Delta\sigma} = -0,03$ (valeurs observées $-0,025$ et $-0,035$ pour VI et VIII respectivement).

- Cas des hydrogènes.

1- Les deux protons sont équivalents.

termes de comparaison : I, II

valeur moyenne : $\overline{\Delta\sigma} = -0,29 \tau$

valeurs observées : $-0,29$ et $-0,29$

2- Un seul proton appartenant à un système ABX :

Il est géminé avec R_5 , et il semble que cette proximité influe sur l'intensité du déblindage résultant, suivant la nature de R_5 .

Ainsi pour $R_5 = CH_3$, termes VI et VIII

$\overline{\Delta\sigma} = -0,44$ (observé : $-0,44$ et $-0,45$)

Par contre pour $R_5 = C_6H_5$, termes XXI, XXII, XXV

$\overline{\Delta\sigma} = -0,30$ (observé : $-0,33$; $-0,28$; $-0,30$)

On retrouve la même valeur que pour deux protons en 5 équivalents.

On constate que l'exaltation du déblindage de H_5 , appartenant à un système ABX du premier type $\Delta\sigma = -0,44$, (ou bien de $\Delta\sigma = -0,30$, dans tous les autres cas), se fait au détriment du déblindage du méthyle géminé, ce dernier passant de $-0,18$ à $-0,035 \tau$ (voir plus haut).

IV- R₁ = p NP

Le groupe pNP, attracteur d'électrons déblinde tous les protons, avec une intensité croissante en passant des substituants en C₃ à ceux en C₅.

A- Effet en 3

Protons et méthyles sont tous deux affectés, mais les valeurs observées, très éparpillées ne permettent pas de faire des comparaisons valables.

H : (- 0,12 ; - 0,17 ; - 0,20) , termes (I, V, VI)

CH₃ : (- 0,18 ; - 0,15 ; - 0,09) , termes (II, VIII, XIII)

Il semblerait, à priori, que le méthyle devrait être moins sensible que le proton à l'effet 1 (-) des pNP, ce n'est pas le cas pour II en particulier.

B- Effet en 4

Les méthyles sont légèrement déplacés vers les basses fréquences ainsi pour V, $\Delta\tau = - 0,13 \tau$

- Cas des protons :

1- Les deux protons sont équivalents :

termes de comparaison : I, II, IV, V (système A₂B₂)

effet moyen $\overline{\Delta\tau} = - 0,43 \tau$, observées (- 0,41 ; - 0,42 - 0,40 ; - 0,45). Notons que pour XIII (système A₂Z₂) où A et Z ne sont pas couplés entre eux, le déblindage observé pour les protons en 4 est exalté $\Delta\tau = - 0,48$.

2- Protons non équivalents (système ABX)

On retrouve la même filiation que pour l'influence du phényle-1 ; l'effet est ici plus intense, comme prévisible.

termes de comparaison : VI, VIII, XXII,

$$\begin{aligned} \text{a) } H_4 \text{ cis } \overline{\Delta\sigma}_{\text{cis}} &= -0,28 \text{ (} -0,34 \text{ ; } -0,33 \text{ ; } -0,20 \text{)} \\ \text{b) } H_4 \text{ trans } \overline{\Delta\sigma}_{\text{trans}} &= -0,49 \text{ (} -0,44 \text{ ; } -0,52 \text{ ; } -0,52 \text{)} \end{aligned}$$

C- Effet en C₅

On constate à nouveau que le méthyle subit un déblindage plus élevé s'il est géminé avec un autre méthyle $\Delta\sigma = -0,25\tau$ pour XIII, alors que $\Delta\sigma = -0,10\tau$ lorsqu'il est géminé avec un proton (comparaison VI (H), VI (P) ainsi que VIII (H), VIII (P)). Ce phénomène se retrouve en série DNP et TNP.

- Cas des hydrogènes

1- Protons équivalents (A₂B₂)

termes de comparaison : I, II, IV

$$\overline{\Delta\sigma} = -0,46 \text{ (} -0,44 \text{ ; } -0,48 \text{ ; } -0,47 \text{)}$$

2- Proton appartenant à un système ABX

termes de comparaison : VI, VIII, XXII

$$\overline{\Delta\sigma} = -0,55 \text{ (} -0,53 \text{ ; } -0,58 \text{ ; } -0,55 \text{)}$$

V- R₁ = DNPA- Effet en 3

1- Cas du proton

termes de comparaison : I, V, VI, XX

$\overline{\Delta\sigma} = - 0,29$ observés ($- 0,29$; $- 0,30$; $- 0,31$;
 $- 0,24$)

2- Cas du méthyle

termes de comparaison : II, VIII, XI trans, XXV

$\overline{\Delta\sigma} = - 0,17$ observés ($- 0,17$; $- 0,14$; $- 0,15$;
 $- 0,20$)

La triméthyle-3, 5, 5 pyrazoline-2 (XIII) se distingue des précédentes $\Delta\sigma = - 0,017$: l'effet sur le méthyle en 3 du groupement DNP est négligeable, nous verrons qu'au contraire il est exalté sur le méthyle en 5.

B- Effet en 4

Les méthyles sont déblindés $\Delta\sigma = - 0,15$, respectivement $- 0,13$ et $- 0,19$ pour V et XI trans.

- Cas des hydrogènes

1- Les deux protons sont équivalents :

termes de comparaison : I, II, XIII

$\overline{\Delta\sigma} = - 0,47$, observés ($- 0,45$; $- 0,45$; $- 0,50$)

2- Protons non équivalents.

termes de comparaison : VI, VIII, XXI, XXII, XXV

a) H_4 cis par rapport à R_5

$\overline{\Delta\sigma}_{cis} = - 0,37$ observés ($- 0,43$; $- 0,42$; $- 0,35$;
 $- 0,31$; $- 0,36$)

b) H_4 trans par rapport à R_5

$\overline{\Delta\sigma}_{trans} = - 0,55$ observés ($- 0,53$; $- 0,55$; $- 0,55$
 $- 0,54$; $- 0,60$)

c) H_4 de la triméthyle-3, 4, 5 pyrazoline-2 (XI trans)

la différence de déplacement chimique est intermédiaire entre a.) et b.) $\Delta\tau = -0,47$

C- Effet en 5

Les méthyles en 5 sont les plus sensibles à l'effet attracteur d'électrons joué par le groupement DNP.

$$\overline{\Delta\tau} = -0,13 \text{ observé : } -0,13 \text{ pour VI et VIII}$$

La triméthyl-3,4,5 pyrazoline-2 trans (XI trans) se distingue des précédentes $\Delta\tau = -0,24$

De même la triméthyl-3,5,5 pyrazoline (XIII) donne $\Delta\tau = -0,38$ particulièrement élevé.

Dans ce dernier cas, il semble que le déblindage observé soit exalté au détriment du méthyl-3.

($\Delta\tau = -0,01$ au lieu de $\Delta\tau = -0,17$)

- Cas des protons.

1- protons équivalents

termes de comparaison : I, II, III, IV

$\overline{\Delta\tau} = -0,48$ observés ($-0,48$; $-0,47$; $-0,45$; $-0,52$).

2- protons non équivalents

C'est le cas des systèmes ABX et du système AB de XI trans.

termes de comparaison VI, VIII, XI, XXI, XXII, XXV

valeurs observées, respectivement : $-0,75$; $-0,74$; $-0,72$; $-0,67$; $-0,68$; $-0,69$.

$$\overline{\Delta\tau} = \tau$$

Remarquons que le déplacement vers les basses fréquences du proton en 5 de XI trans a une valeur intermédiaire entre celui

d'un proton appartenant à un système ABX où $R_5 = \text{CH}_3$ (VI et VIII) et celui d'un proton appartenant à un système ABX où $R_5 = \text{C}_6\text{H}_5$

VI- $R_1 = \text{TNP}$

A- Effet en 3

1- Cas du proton

termes de comparaison V, VI, XXI

$$\overline{\Delta\tau} = -0,38 \tau \text{ observé } (-0,38 ; -0,37 ; -0,50)$$

Notons le déblindage élevé pour la phényl-5 pyrazoline (XXI)

2- Cas du méthyle

termes de comparaison II, VIII, XI

$$\overline{\Delta\tau} = -0,18 \tau \text{ observé } (-0,18 ; -0,20 ; -0,15)$$

La différenciation de la triméthyl -3, 4, 5 pyrazoline trans (XI trans) n'est pas très nette au niveau de l'effet en 3, il n'en va pas de même au niveau des protons en 4 et 5.

B- Effet en 4

Les méthyles sont déblindés plus fortement par le groupe TNP que par le groupement DNP, respectivement, $R_1 = \text{TNP}$: $(-0,15 \tau ; -0,26 \tau)$ et $R_1 = \text{DNP}$ $(-0,13 \tau ; -0,19 \tau)$ pour V et XI trans.

Il apparaît également que l'exaltation du déblindage du méthyle en 4 ($\#$) est plus grande en série TNP ($\delta = 0,11$) qu'en série DNP ($\delta = 0,06$).

($\#$) appartenant aux pyrazolines XI trans, déjà observées.

- Cas des protons.

1- Protons équivalents :

termes de comparaison : II, IV

$$\overline{\Delta\sigma} = -0,49 \text{ observé } (-0,51 ; -0,47)$$

2- Protons non équivalents :

termes de comparaison : VI, VIII, XXI

a) H_4 cis par rapport à R_5

$$\overline{\Delta\sigma} = -0,48 \text{ observé } (-0,47 ; -0,48 ; -0,50)$$

b) H_4 trans par rapport à R_5

$$\overline{\Delta\sigma} = -0,58 \text{ observé } (-0,55 ; -0,58 ; -0,60)$$

c) H_4 de la triméthyl-3, 4, 5 pyrazoline (XI trans).

Les comparaisons tenant compte de (XI trans) tant dans les séries (P) , (D) et (T), qu'au niveau des carbones C_4 et C_5 du cycle pyrazolinique laissent présager une valeur de $\overline{\Delta\sigma}$ intermédiaire entre celles obtenues dans les paragraphes a) et b).

En fait, la valeur expérimentale, $\overline{\Delta\sigma} = -0,60 \text{ } \tau$, est du même ordre de grandeur que dans le cas b).

C- Effet en 5

- Cas des méthyles :

Même différenciation que lorsqu'on considère l'effet du pNP ou du DNP.

Ainsi $\overline{\Delta\sigma} = -0,04$ et $-0,03$ pour VI et VIII

Alors que $\overline{\Delta\sigma} = -0,25$ pour XI trans.

- Cas des protons :

1- Protons équivalents :

termes de comparaison II, IV

$$\overline{\Delta\sigma} = -0,47 \quad \text{observé } (-0,45 ; -0,48)$$

2- Protons non équivalents

termes de comparaison VI, VIII, XI trans, XIII

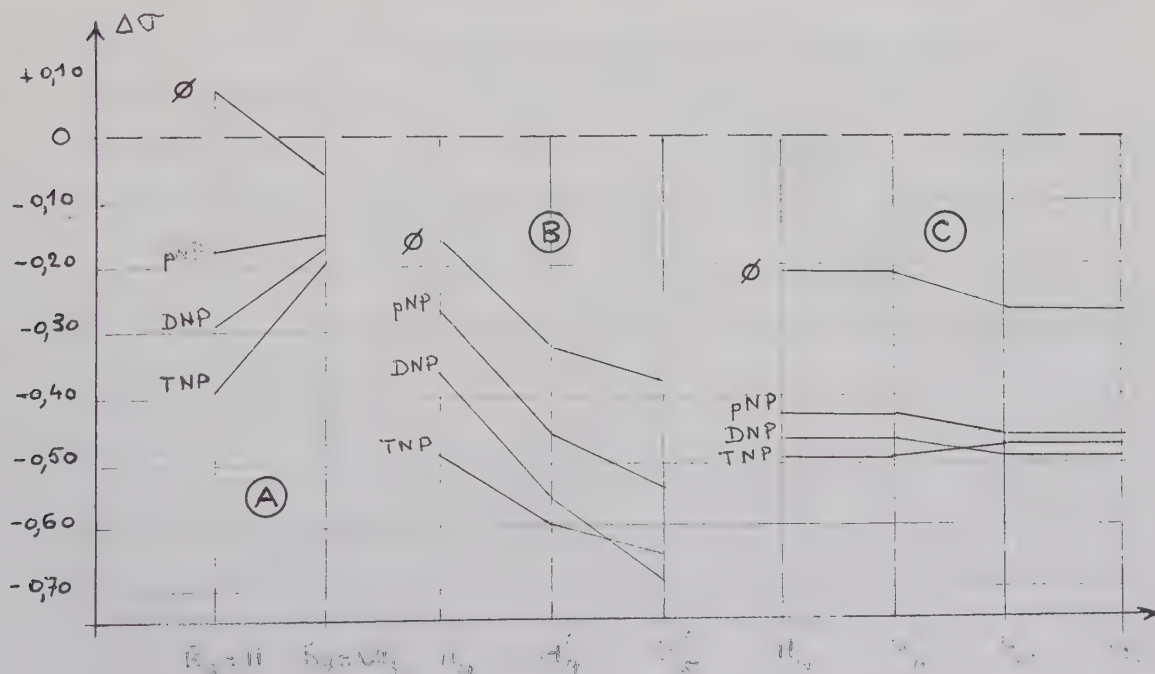
$$\overline{\Delta\sigma} = -0,65 \quad \text{observé } (-0,61 ; -0,61 ; -0,65 ; -0,68)$$

CONCLUSION

Le grand nombre de phényl-1 pyrazolines, pNPPH, DNPPH et TNPPH étudiées permet d'évaluer les effets relatifs de ces N-substitutions sur les protons du reste de la molécule.

Déplacement chimique des protons en 3, 4 et 5 en fonction de la N-substitution.

En tenant compte des valeurs moyennes $\overline{\Delta\sigma}$ observées par rapport aux pyrazolines correspondantes, non substituées à l'azote, on peut tracer les graphiques suivants :



"A" représente l'effet de la N-substitution sur les déplacements chimiques des protons et des méthyles en 3.

"B" représente l'effet de la N-substitution sur un système ABX constitué par le méthylène en 4 et un méthine en 5.

"C" représente l'effet de la N-substitution sur un système A_2B_2 constitué par les méthylènes en 4 et 5.

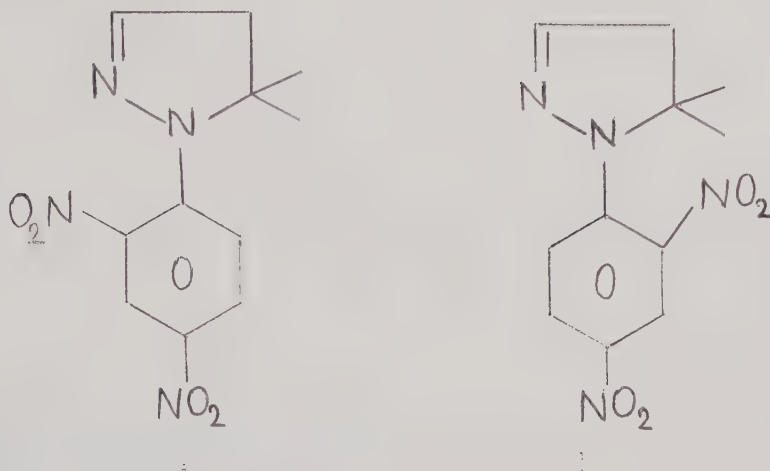
Il ressort de ces résultats que l'ensemble des différences de déplacements chimiques se présente dans un ordre conforme aux effets inducteurs (-) I croissants quand on passe du phényl au trinitrophényl (à l'exception toutefois de l'inversion au niveau des protons en 5, observée pour les groupes DNP et TNP et sur laquelle nous essayerons de donner une interprétation).

La partie "A" montre d'autre part, que les méthyles en 3 sont moins affectés que les protons.

De "B" nous pouvons tirer que le déplacement vers les basses fréquences de transitions dûes aux protons en 4 est pour toutes les N-aryl pyrazolines, plus important pour le proton en trans par rapport à R_5 que pour le proton en Cis. (la différenciation entre R_5 = méthyle et R_5 = phényl n'est notable que pour les phényl-1 pyrazolines, nous avons pris la valeur moyenne).

"B" et "C" montrent que l'effet de la N-substitution, est en toute logique plus sensible sur les protons en 5, les plus proches de la N-substitution.

En ce qui concerne l'anomalie apparente signalée au début de ce paragraphe, il semble que les DNPPH présentent un phénomène d'^{iso}atropomérisation, la forme I où le groupement Nitro est en vis à vis de l'azote cyclique sp_2 étant la plus stable, elle présente en effet le minimum d'encombrement.



En se basant sur cette conformation préférentielle il apparaît que seules les TNPPH agiraient par les groupements **nitro** en ortho, ceux-ci compensant en partie l'effet de déplacement vers les plus basses fréquences des protons en 5 occasionné par le tri-nitrophényl, considéré dans son ensemble.

CHAPITRE III

ROLE DE LA SUBSTITUTION EN 3

- I - Effet d'un substituant alcoyle en 3
- II - Halogène
- III - Phényle
- IV - Carbetoxy
- V - Constantes de couplage J_{3-4}

ROLE DE LA SUBSTITUTION EN 3

I- Effet d'un substituant alcoyle en position 3

A- Cas général

Substitution d'un hydrogène en 3, successivement, par le méthyle, l'éthyle, et le tertiobutyle, aux effets inductifs donneurs (I+) croissants.

La comparaison des spectres de I, II, III, IV dans les séries (H), (P), (D) et (T) appelle des commentaires dissimulants entre eux.

Les déplacements chimiques des protons en 4 croissent de I à II, stagnent de II à III avant de diminuer de III à IV.

L'effet net d'un tertiobutyle (comparaison I, IV) est tout de même positif, mais peu sensible ($\Delta\tau = + 0,02$ à $+ 0,07 \tau$). On comprend mal cette chute en passant de l'éthyle-3 à la tertio-butyl -3 pyrazoline-2 correspondante, car la position 3 est dégagée et par conséquent, on ne peut attribuer au tertiobutyle une conformation privilégiée.

Nous observons pour H_1 un blindage progressif sensible de I (H) à IV (H).

En conclusion, il semble que les résultats obtenus en RMN montrent qu'il y a compétition entre l'effet inductif transmis à R_1 par l'intermédiaire de la double liaison $C = N$. La part de ce dernier devenant prépondérante de II à IV. Ceci est également vrai pour les DNPPH où la croissance du déplacement chimique du proton le plus sensible (H'_A), à une substitution en 3, est plus importante

de II (D) à IV (D). Respectivement, 2,88 - 2,89 - 2,93 - 2,98 τ

B- Etude approfondie du méthyle-3

Comme dans le paragraphe précédent, nous ne comparons que des couples de pyrazolines-2 ne différent que par R_3 ($R_3 = H$ et $R_3 = CH_3$). Ainsi les associations possibles sont : (I, II), (V, VII), (VI, VIII), (IX, XII), (X, XIII), (XIV, XV) et (XXI, XXV).

L'effet le plus sensible se manifeste sur les protons en 4.

En dehors du couple ^{XXV}XXI (ϕ) où $\Delta\tau(H_4) = + 0,21\tau$; la valeur moyenne du blindage $\overline{\Delta\tau} = 0,10 \tau$ rend bien compte du phénomène (valeurs extrêmes + 0,08 ; + 0,15)

La comparaison de IX (ϕ) et X (ϕ) à respectivement XII (ϕ) et XIII (ϕ) ne doit pas faire illusion. En effet, les spectres de IX (ϕ) et X (ϕ) donnés par CHASE et EVANS (17) ont été effectués dans le tétrachlorure de carbone, comme solvant, et le phénomène observé montre seulement que les déplacements chimiques sont plus élevés dans ce solvant que dans le deutérochloroforme.

Il est remarquable que l'effet du méthyle en 3 soit perceptible au niveau des méthyles et des phényles en 4 et 5 ainsi qu'au niveau des protons en 5.

Remarquons enfin, que l'augmentation de fréquence des transitions attribuées à R_1 n'est pas toujours négligeable.

Ainsi en série PNPPH les protons A'_2 et B'_2 du système aromatique sont nettement déplacés vers les hautes fréquences :

	A'_2	B'_2
I (P)	: 3,05 τ ;	1,83 τ .
II (P)	: 3,17 τ ;	1,97 τ .

Il en va de même dans les autres séries, mais le phénomène est moins sensible.

II- EFFET D'UN HALOGENE EN 3

Les associations (I, XVI), (V, XVIII), et (VI, XVIII) nous permettent d'évaluer les perturbations produites sur le reste de la molécule par le remplacement d'un hydrogène en 3 par un brome. De plus, la comparaison entre VI (D) et XIX (D) nous autorise à comparer l'action du brome et du chlore.

Comme pour le méthyl-3, l'effet le plus net se fait sentir au niveau de H_4 et H'_4 . Le brome agit par son effet inductif attracteur d'électrons I (-).

Les déblindages observés sont assez constants (de - 0,16 à - 0,27 τ , valeur moyenne $\overline{\Delta\sigma} = - 0,22 \tau$), les méthyles en 4 sont également affectés $\overline{\Delta\sigma} = - 0,06 \tau$.

Contrairement au méthyle en 3, le brome en 3 influence sensiblement sur le déplacement chimique des protons en 5

$\overline{\Delta\sigma} = - 0,11 \tau$, cet effet peut même être très élevé, ainsi pour le couple I (H), XVI (H), $\Delta\sigma(H_5) = - 0,18 \tau$.

Les méthyles en 4 sont également déblindés $\overline{\Delta\sigma} = - 0,06 \tau$ par contre les méthyles en 5 ne sont pas affectés. Cette filiation paraît logique, compte tenu de l'éloignement progressif des sites considérés.

Les protons de la partie aromatique de R_1 sont déblindés mais inégalement. Il semble que pour les DNPPH, H'_A soit le plus sensible à l'action du brome en 3. $\overline{\Delta\sigma}_{H'_A} = - 0,18 \tau$ (valeurs

observées : - 0,18 τ ; - 0,17 τ ; - 0,18 τ).

Notons également, qu'un parallèle entre VI (D) et XVIII (D) d'une part et VI (D) et XIX (D) d'autre part, montre que l'action du chlore est en tout point analogue à celle du brome, mais avec une intensité moindre.

III- EFFET D'UN PHENYLE EN 3

Les termes de comparaisons possibles sont constitués par les couples (I, XX), (XXI, XXV), (V, XXVII) , (VI, XXVIII) et (X, XXX). Les résultats obtenus appellent les commentaires suivants :

-Premièrement : l'effet inductif attracteur d'électrons I(-) du groupe phényl -3 est très important, tant sur les protons en 4, que sur les protons en 5 ; respectivement $\overline{\Delta\tau}_4 = - 0,30 \tau$ et $\overline{\Delta\tau}_5 = - 0,18 \tau$.

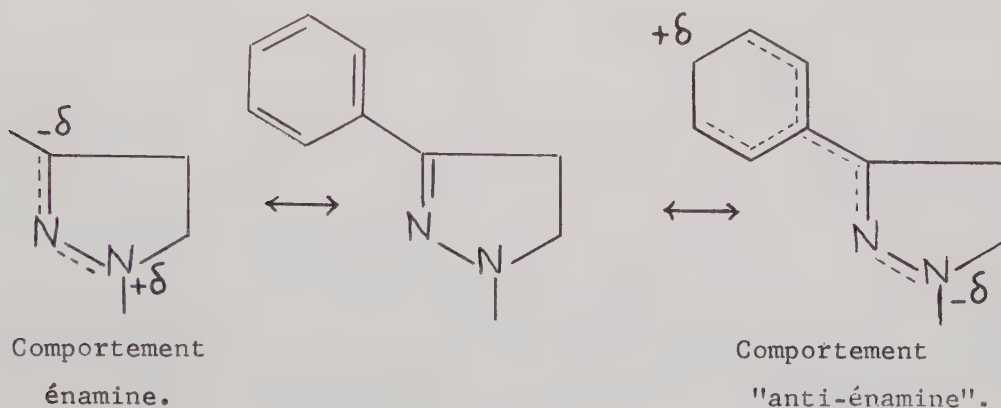
Notons que les déplacements chimiques de XXVIII (ϕ), nommément de la diphényle-1, 3 méthyle-5 pyrazoline-2 sont extrapolés à partir des données de SUSTMANN et BINSCH (10) relatives à la diphényle-1, 3 pyrazoline-2. Aussi les observés pour le couple VI (ϕ), XXVIII (ϕ), soit, $\Delta\tau_4 = - 0,40 \tau$ et $\Delta\tau_5 = - 0,28 \tau$, s'ils vont dans le même sens que nos résultats ne sont donnés qu'à titre indicatif. En effet, le solvant utilisé n'est pas précisé; en toute vraisemblance, il s'agit du tétrachlorure de carbone (voir paragraphe précédent).

-Deuxièmement : les pyrazolines XXI (H) et XXII (H) montrent un déplacement chimique, pour le proton fixé sur l'azote, de 4,2 et 5,15 τ .

Ayant opéré à des concentrations du même ordre de grandeur ($\sim 10\%$), ce blindage important de H₁ doit être attribué à

l'effet mésomère du phényle, qui induit un comportement "antiénamine" des pyrazolines-2.

Cette hypothèse est en accord avec l'aspect de l'absorption RMN du phényle-3. En effet, celui-ci se présente sous la forme d'un large massif (2,4 - 2,7) caractéristique d'un phényle conjugué avec la double liaison C = N et par conséquent situé dans le plan du cycle pyrazolinique.



D'autre part, si nous considérons les DNPPH, nous constatons que les protons DNP sont déplacés vers les hautes fréquences par le phényle en 3. (H'_A subit l'influence la plus forte

$\Delta \nu_{H'_A} = 0,08 \tau$). Ceci constitue une nouvelle preuve du comportement "antiénamine" des phényles-3 pyrazolines-2, exalté ici par le groupement dinitrophényle attracteur d'électrons.

IV- EFFET D'UN CARBETOXY EN 3

Nous possédons peu de résultats. Toutefois les comparaisons entre les DNPPH I, XXXI et V, XXXII permettent d'apprécier les rôles du carboxy-3. L'ensemble des protons du reste de la molécule est déplacé vers les plus basses fréquences, en accord avec l'effet fortement attracteur d'électrons du carboxy.

Pour les protons en 4 et 5 $\overline{\Delta\sigma} = -0,20 \text{ } \tau$, de même pour le méthyl-4 (V, XXXII), $\Delta\sigma = -0,15$. Il faut noter également que les protons du groupement dinitrophényl sont nettement déblindés, en particulier, pour H'_A , $\Delta\sigma = -0,22$ et $-0,26 \text{ } \tau$.

V- CONSTANTES DE COUPLAGE J_{3-4}

Le tableau suivant résume les principaux résultats.

J_{H-}						J_{CH_3-H}					
Prdt \ série	H	ϕ	P	D	T	Prdt \ série	H	ϕ	P	D	T
I	1,4	1,4	1,6	1,8		II	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1
V	1,2		1,2	1,2	1,2	VIII	1,3	1,3	1,1	1,2	1,2
VI	1,9	1,5	1,7	1,8	1,6	XItr.	1,3			1,2	1,2
XXI	1,6	1,7		1,7	1,5	XIII	1,2	1,2	1,2	1,1	
						XXV	1	1,1		1,2	

Il apparaît ainsi que les constantes de couplage longue distance 3J sont sensiblement plus élevées que les constantes de couplage longue distance 4J .

Cependant les valeurs obtenues pour $J_{H-H} (^3J)$ sont de deux types suivant que H_4 est associé à H'_4 ou à un méthyle.

Dans ce dernier cas (V), la constante de couplage est plus faible, ce qui tendrait à prouver que l'angle dièdre formé par les plans $H_3 - C_3$, $C_3 - C_4$ et $C_3 - C_4$, $C_4 - H_4$, a augmenté (39, 40).

CHAPITRE IV

ETUDE DES POSITIONS 4 ET 5A- SUBSTITUTION D'UN HYDROGENE PAR UN METHYLE

- A.I - $R_4 = CH_3$
 A.II - $R_5 = CH_3$
 A.III - Interprétation

B- SUBSTITUTION D'UN HYDROGENE PAR UN PHENYLE

- B.I - $R_4 = C_6H_5$
 B.II - $R_5 = C_6H_5$
 B.III - Interprétation

C- CONSTANTES DE COUPLAGED- ISOMERIE CIS-TRANS

A- SUBSTITUTION D'UN HYDROGENE PAR UN METHYLE

A.I - R₄ = méthyle

Nos résultats proviennent essentiellement de comparaisons en séries pyrazolines non substituées à l'azote et Aryl-1 substituées. Les couples de comparaisons sont :

(I, V) ; (II, VII) ; (VIII, XI) ; (XIII, XV) ; (XVI, XVII) ; (XX, XXVIII) et (XXXI, XXXII).

L'influence sur les déplacements chimiques de la N-substitution s'est révélée erratique et toujours de faible amplitude, aucun enseignement ne peut en être tiré, aussi ne la traiterons-nous pas.

a) Effet en C₃

a, 1- Hydrogène en 3 :

Le premier couple de comparaison, en série (H), (P) et (D) donne les différences de déplacements chimiques suivants :
 + 0,15 ; + 0,10 ; + 0,14 τ $\overline{\Delta\tau} = + 0,13 \tau$. Il s'en suit que le méthyle déplace sensiblement les protons en 3, d'une manière constante, vers les champs forts.

a, 2- Méthyl en 3 :

Bien que peu régulier (les valeurs extrêmes des différences de déplacement chimique sont + 0,0 et + 0,11), il semble que l'effet inductif I(+) du méthyl-3 ne soit pas à négliger.

La valeur moyenne, sur les sept couples envisagés est :
 $\overline{\Delta\tau} = + 0,05$.

b) Effet en C₄- Hydrogène géminé

De nombreuses comparaisons (quinze) ont pu être effectuées à partir des spectres obtenus.

En dehors de deux exceptions difficiles à interpréter : VIII, XI cis (H) et XIII, XV (D) où les différences de déplacements chimiques sont positives : + 0,15 et + 0,06 τ , les signaux des protons géminés sont toujours déplacés vers les basses fréquences $\Delta\sigma = - 0,18 \tau$. Valeurs extrêmes (- 0,10 ; - 0,25).

Le couple carbethoxy-3 DNPPH, carbethoxy-3, méthyl-4 DNPPH, montre en $\Delta\sigma$ élevé : $\Delta\sigma = - 0,27\tau$ il est très plausible qu' en plus de l'effet du méthyl-4 il doit y avoir une gêne stérique entre le méthyl-4 et le groupement volumineux carbethoxy modifiant le rôle de ce dernier vis à vis du proton en 4.

- Méthyle géminé

Les spectres de V (H) et VIII (H) dans le tétrachlorure de carbone donnés par CRAWFORD et Collaborateurs (15) montrent que le déplacement chimique d'un méthyle en 4 n'est pas perturbé par la substitution d'un hydrogène géminé, par un méthyle.

c) Effet en C₅

- Cas des protons.

c, 1- H₅ cis par rapport à R₄

On observe un déplacement du signal vers les champs forts $\Delta\sigma = + 0,42 \tau$. Valeurs extrêmes observées par les onze comparaisons effectuées (+ 0,35 τ ; + 0,50 τ).

Cette valeur est légèrement exaltée pour le couple XXV, XXVI trans en série DNPPH : $\Delta\tau = + 0,59$.

c, 2- H₅ trans par rapport à R₄

On observe un déplacement du signal vers les basses fréquences $\overline{\Delta\tau} = - 0,16 \tau$, pour huit comparaisons possibles. Les valeurs extrêmes observées étant $- 0,10\tau$ et $- 0,24 \tau$.

Comme pour le proton en 4 le couple VIII, XI cis (H) donne une valeur très différente : l'effet est ici négligeable

$$\Delta\tau = - 0,01 \tau.$$

c, 3- Analyse des résultats de MICHELSON (7).

Les comparaisons établies par cet auteur sont représentées dans la figure I.

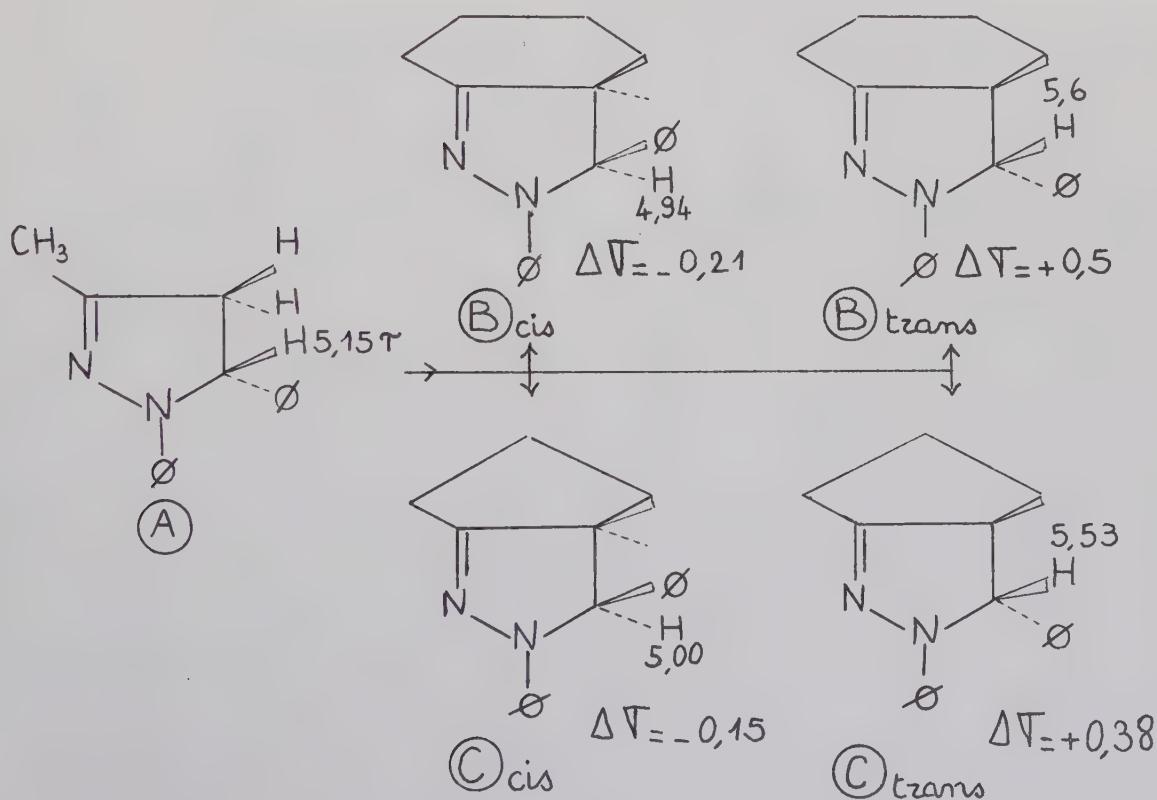


Figure I.

Il paraît utile d'indiquer sommairement à ce stade que les connaissances contemporaines à cette publication (1962) relatives aux effets de blindage dûs à l'anisotropie diamagnétique d'un groupe méthyle (41, 42, 43) ne permettaient pas de donner une interprétation satisfaisante aux $\Delta\sigma$ observés.

Aussi, parallèlement à l'effet du méthyle MICHELSON avait-il émis l'hypothèse que dans les dérivés B et C trans, le groupe phényle, non encombré stériquement est libre de tourner, et peut alors assumer une conformation telle que l'hydrogène (H_5) se trouve lui-même au-dessus du plan du cycle aromatique, et de ce fait (H_5) serait blindé par la circulation diamagnétique des électrons π du noyau aromatique. (figure II).

Par contre le phényl-5 de B et C cis, à cause de l'encombrement stérique dû au méthylène en 4 ne peut s'orienter comme dans le cas précédent, et doit assumer une conformation telle que H_5 se trouve dans le plan ou du moins près du plan du cycle aromatique, ce dernier contribuant alors au déblindage du proton en 5 (figure III).

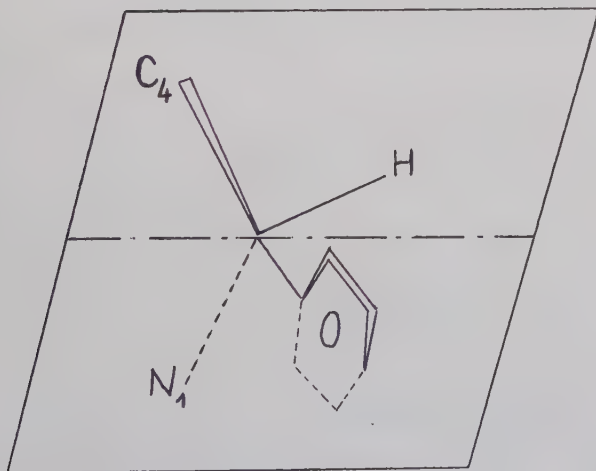


Figure II.

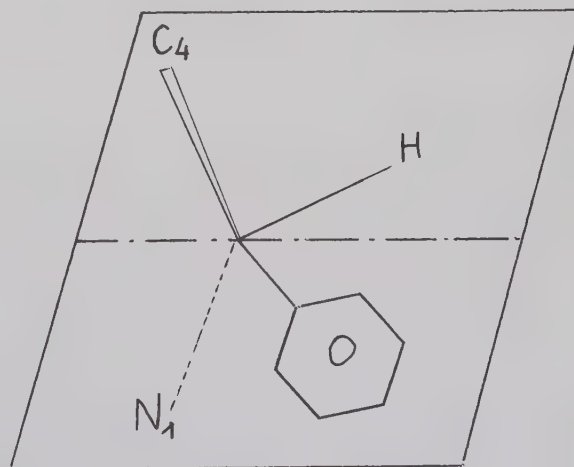


Figure III.

Or les valeurs des différences de déplacements chimiques observées par MICHELSON sont parfaitement analogues aux nôtres. Ceci nous permet d'affirmer que les $\Delta\tau$ observés sont dûs au seul substituant en 4, et que par conséquent le phényl-5 a toujours la même conformation privilégiée aussi bien dans les pyrazolines B et C cis que dans les pyrazolines B et C trans.

Nous verrons que cette hypothèse est parfaitement corroborée par l'étude du rôle du phényle en 4 ou 5, étude qui nous permettra de montrer que la conformation privilégiée du phényle est celle du moindre encombrement stérique, c'est à dire celle représentée dans la figure III.

A. II- R₅ méthyle

Les comparaisons effectuées en séries NH et aryl-1 pyrazoline concernant les couples : (I, VI) ; (II, VII) ; (VII, XI) (VIII, XIII) ; (XI, XV) ; (XVI, XVIII) et (XX, XXVIII).

Comme il était prévisible les signaux des protons en 3 seront moins déplacés vers les champs faibles que dans le cas précédent $\overline{\Delta\tau} = + 0,09 \tau$; valeurs extrêmes (+ 0,05 τ ; + 0,13 τ) il en est de même pour les méthyl-3, où les déplacements des signaux sont négligeables ($\overline{\Delta\tau} = + 0,02 \tau$).

Par contre la substitution d'un proton par un méthyl en 5 affecte notablement les signaux de la N-substitution et des protons en 4 et 5.

a) Effet en C₁

a, 1- Pyrazolines NH;

Le proton lié à l'azote est déplacé vers les champs forts.

termes de comparaison (I, VI) ; (II, VIII) ; (VIII, XIII)
déplacements observés : + 0,29 τ , + 0,71 τ et + 0,20 τ .

a, 2- Aryl-1 pyrazolines

Seul le proton H'_A est déplacé vers les champs faibles d'une manière sensible, ce qui confirme les observations faites dans l'étude relative au rôle de la substitution en 3, sur les déplacements chimiques des protons appartenant à un groupe aromatique fixé sur l'azote. Ainsi pour les systèmes p-NP et DNP, $\overline{\Delta\sigma}(H'_A) = - 0,05 \tau$

D'autre part, le système TNP, ne possédant pas de proton en ortho ne doit pas être perturbé, c'est ce que nous avons vérifié expérimentalement pour les couples II, VIII (T) et XVI, X VIII (T)

b- Effet en C_4

- Cas des protons.

Nous traiterons séparément le couple (VIII, XIII)

b, 1- H_4 cis par rapport à R_5

On observe un déplacement du signal vers les champs forts $\overline{\Delta\sigma} = + 0,38 \tau$.

Valeurs extrêmes pour les onze comparaisons effectuées (+ 0,34 τ ; + 0,41 τ).

b, 2- H_4 trans par rapport à R_5

Les signaux sont déplacés vers les champs faibles $\overline{\Delta\sigma} = - 0,20 \tau$.

Valeurs extrêmes pour les douze comparaisons : (- 0,14 τ ; - 0,25 τ)

b, 3- Couple (VIII, XIII)

Aussi bien en série NH, qu'en série aryl-1 ($\emptyset$, P et D) les protons en cis sont moins perturbés : $\overline{\Delta\tau} = + 0,32 \tau$, alors que les protons en trans sont davantage déplacés vers les champs faibles $\overline{\Delta\tau} = - 0,28 \tau$.

C- Effet en C₅

Il faut distinguer deux cas suivant que l'on étudie l'influence du méthyle en 5 sur le déplacement chimique du groupe géminé, en série NH ou en série aryl-1.

Que le groupe géminé soit un proton ou un méthyle il est nettement plus déplacé vers les champs faibles pour les aryl-1 pyrazolines, ce qui tend à montrer qu'il y a gêne stérique entre le méthyl-5 et le groupe aryl-1, la modification de la conformation préférentielle du groupe aryl ayant pour conséquence sa participation au déblindage du proton ou du méthyl en 5.

c, 1- Proton en 5

NH pyrazolines, couple (I, VI) et (II, VIII)
respectivement : $\Delta\tau = - 0,41 \tau$ et $\Delta\tau = - 0,48 \tau$.

Aryl-1 pyrazolines

Aryl : phényle, p-NP, DNP ou TNP

$\overline{\Delta\tau} = - 0,63 \tau$, valeurs extrêmes pour les douze comparaisons effectuées : ($- 0,52 \tau$; $- 0,75 \tau$)

c, 2- Méthyle en 5

NH pyrazolines : couple (VIII, XIII) $\Delta\tau = 0,09 \tau$.

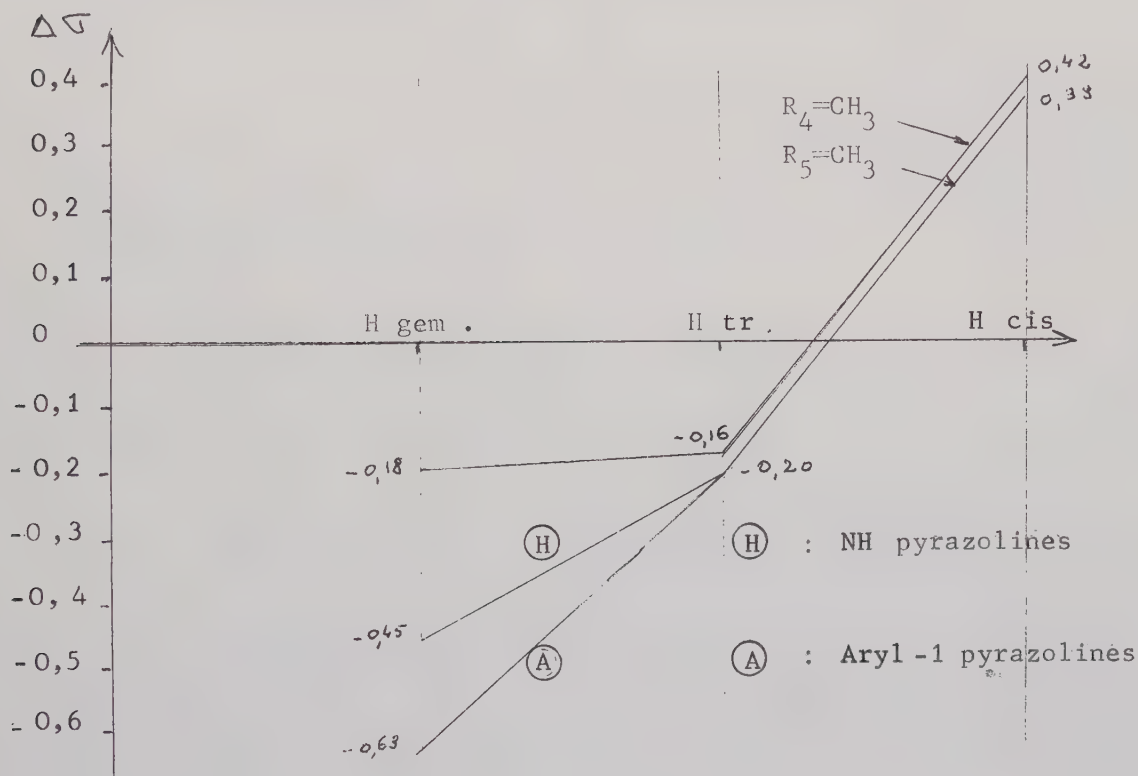
Aryl-1 pyrazolines

Aryl = phényle, couples (VIII, XIII) ($\emptyset$), (P) et (D)

ainsi que (XI trans, XV) (D) Respectivement : $\Delta\tau = 0,23 \tau$; $- 0,36 \tau$; $- 0,35 \tau$ et $- 0,30 \tau$.

A. III- Interprétation des déplacements chimiques des protons en 4 et 5.

Si nous rapprochons les variations des déplacements chimiques des protons géminés et des protons (cis et trans) portés par le carbone vicinal, provoquées par la substitution d'un hydrogène en 4 (ou 5) par un méthyle en 4 (ou 5), nous obtenons les résultats rassemblés dans le graphique suivant :



On remarque que le proton géminé est diversement affecté suivant que le méthyle est en 4 ou en 5, phénomène pour lequel nous avons tenté de donner une interprétation ; par contre les protons portés par le carbone vicinal (4 ou 5) sont déplacés d'une manière remarquablement constante. Nous ne devons pas nous en étonner, en effet, d'une part la substitution d'un proton en 4 par un méthyle ne modifie pas le rôle de la N-substitution vis à vis des protons en 5 (protons cis et trans) et d'autre part, lorsque le méthyle est en 5 nous avons vu que l'effet de la N-substitution ne

se transmet pas au carbone 4 où sont alors situés les protons cis et trans.

En conclusion il apparaît que les variations des déplacements chimiques des protons vicinaux doivent être attribués au seul méthyle, et étant donné que ces variations sont intenses et de signes opposés elle doivent faire intervenir les champs créés par le groupe anisotrope C - CH₃ et dans une moindre mesure l'effet inductif I(+) du méthyle.

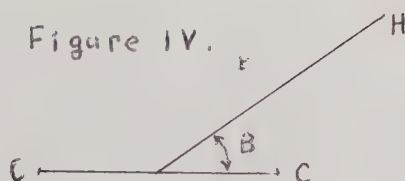
Ces assertions recourent les travaux de HASSNER et MICHELSON. Toutefois ces auteurs pensaient que la contribution du champ créé par le groupe anisotrope C - CH₃ n'était pas prépondérante, nous allons voir qu'il en va tout différemment.

L'effet de la substitution d'un proton par un méthyle sur le déplacement chimique d'un proton voisin est donné en première approximation par la formule de Mc CONNELL:

$$\Delta \sigma \text{ ppm} = 10^6 \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{3 r^3} B \Delta \chi_{\text{C-C}}$$

Dans cette équation $\Delta \chi_{\text{C-C}}$ exprimé en cm³ molécule⁻¹ représente l'anisotropie diamagnétique de la liaison C-C ; $\Delta \chi_{\text{C-C}} = \chi_L - \chi_T$ où χ_L et χ_T sont respectivement les susceptibilités magnétiques longitudinales et transversales des électrons de la liaison C-C.

$\frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{3 r^3}$ est un facteur géométrique que nous désignerons par $F(\hat{B}, r)$ où r est la distance entre le proton considéré et le centre de gravité électrique de la liaison C-C que nous assimilerons au centre de la liaison C-C ; $\hat{B}$ est l'angle aigu que fait r avec l'axe de symétrie des électrons associés à la liaison C-C, la liaison C-C étant de symétrie sphérique, on peut prendre la liaison C-C elle-même, (voir figure IV).



L'utilisation de cette équation suppose que r est grand par rapport à la liaison C-C, et que l'anisotropie diamagnétique de la liaison C-H est négligeable.

Analyse du facteur géométrique.

BOTHNER-BY et NAAR-COLIN (41) ont démontré que si les angles de valence sont les angles tétrahédriques $\Delta \nabla = F(\theta, r)$ peut s'exprimer simplement en fonction de l'angle dièdre θ (voir figure V) et des longueurs de liaisons.

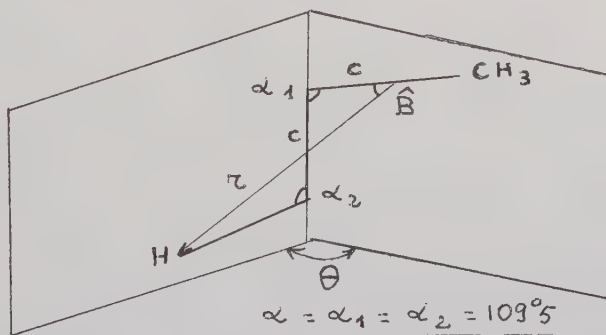


Figure V

Les relations obtenues sont :

$$(1) \quad \cos \hat{B} = \frac{15c + (2 - 16 \cos \theta) b}{18 r}$$

$$(2) \quad r = \left[\frac{19}{12} c^2 + b^2 + \frac{bc}{9} (7 - 8 \cos \theta) \right]^{1/2}$$

où $b = 1,1 \text{ \AA}$ (liaison C-H)

et $c = 1,54 \text{ \AA}$ (liaison C-C)

MICHELSON applique ces relations au cas des pyrazolines, or nous savons que la longueur de la liaison C_4-C_5 n'est pas égale à $1,54 \text{ \AA}$ mais à $1,47 \text{ \AA}$ et que le cycle étant légèrement tendu, les angles α_1 et α_2 ne sont pas égaux entre eux et sont différents de $\alpha = 109^\circ 30'$

C'est pourquoi nous avons établi une formule plus générale, applicable quels que soient α_i et les longueurs des liaisons impliquées, la formule de BOTHNER-BY et NAAR-COLIN en étant un cas particulier.

Explicitons nos résultats en étudiant par exemple l'effet d'un méthyl-4 sur un proton en 5.

Définitions (voir figure VI) (a, et b.)

α_1 = angle ($C_4 - C_5$; $C_4 - CH_3$)

α_2 = angle ($C_4 - C_5$; $C_5 - H_5$)

θ = angle dièdre formé par les plans définis, l'un par les liaisons ($C_4 - C_5$; $C_4 - CH_3$) et l'autre par les liaisons ($C_4 - C_5$; $C_5 - H_5$)

c = longueur de la liaison $C_5 - CH_3$

a = longueur de la liaison $C_4 - C_5$

b = longueur de la liaison $C_5 - H_5$

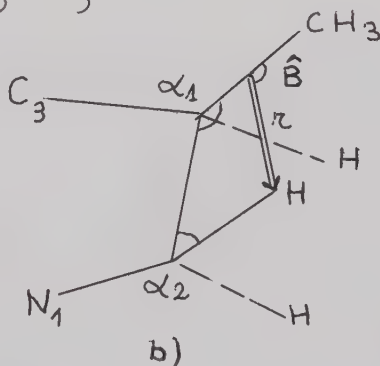
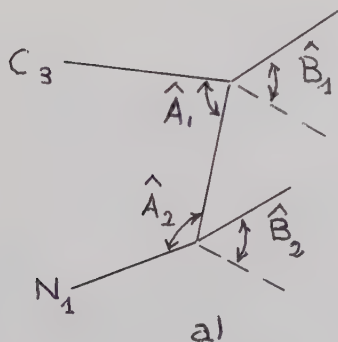


Figure VI.

Les angles α_i sont accessibles à partir des angles A_i et B_i grâce à la formule aisément démontrable :

$$\cos \alpha_i = - \cos \frac{A_i}{2} \cdot \cos \frac{B_i}{2}$$

où A_i est donné par NARDELLI et FAVA (25) et $B_i = 109^\circ 30'$

On démontre également que :

$$(1)' \quad \cos B = \frac{\frac{c}{2} - a \cos \alpha_1 + b (\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \theta)}{r}$$

$$(2)' \quad r = \left[\frac{c^2}{4} + a^2 + b^2 - ac \cos \alpha_1 - 2 ab \cos \alpha_2 + \right. \\ \left. bc \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - bc \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \theta \right]^{1/2}$$

Application numérique.

L'angle dièdre θ oscille autour de la valeur de 10° pour le proton cis, autour de 130° pour le proton trans, la projection de la liaison C-H et de la liaison C-C-H₃ dans un plan perpendiculaire à l'axe C₄-C₅ montre aussi que $\theta_{\text{trans}} - \theta_{\text{cis}} = 120^\circ$.

Nous étudierons l'effet de la variation de θ de plus ou moins 10° autour de la valeur moyenne, sur le facteur géométrique.

Nous donnerons également, à titre de comparaison, les valeurs obtenues dans la cas idéal (angles non déformés et longueurs de liaison standard).

1.- Cas idéal :

$$a = c = 1,54 \text{ A}^\circ$$

$$b = 1,09 \text{ A}^\circ$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 109^\circ 30'$$

2.- Effet d'un méthyle en 4 sur un proton en 5 :

$$c = 1,54 \text{ A}^\circ$$

$$a = 1,472 \text{ A}^\circ$$

$$b = 1,09 \text{ A}^\circ$$

$$\alpha_1 = 111^\circ 10'$$

$$\alpha_2 = 110^\circ 30'$$

3.- Effet d'un méthyle en 5 sur un proton en 4 :

$$c = 1,54 \text{ A}^\circ$$

$$a = 1,472 \text{ A}^\circ$$

$$b = 1,09 \text{ A}^\circ$$

$$\alpha_1 = 110^\circ 30'$$

$$\alpha_2 = 111^\circ 10'$$

RESULTATS	Facteur géométrique x 10^{-22} cm ⁻³ molécule					
Proton vicinal	H cis			H trans		
Angle dièdre	0°	10°	20°	120°	130°	140°
"cas idéal"	2,82	2,78	2,62	-0,96	-1,22	-1,44
Méthyl-4	2,83	2,78	2,63	-1,14	-1,41	-1,64
Méthyl-5	2,85	2,80	2,66	-1,08	-1,35	-1,58

ANISOTROPIE DIAMAGNETIQUE DE LA LIAISON C-C.

PIERRE en 1966 a effectué une mise au point bibliographique sur ce problème (44). A son avis, la valeur donnée par MISHNER (43) :

$\Delta\chi_{C-C} = + 8,3 \cdot 10^{-30}$ cm³ molécule⁻¹ doit être utilisée pour toute application.

Plus récemment (1967), WHALEY() a proposé une nouvelle valeur :

$\Delta\chi_{C-C} = + 11,26 \cdot 10^{-30}$ cm³ molécule⁻¹ qui rend mieux compte des $\Delta\sigma$ expérimentaux, c'est cette dernière que nous avons utilisée dans nos calculs.

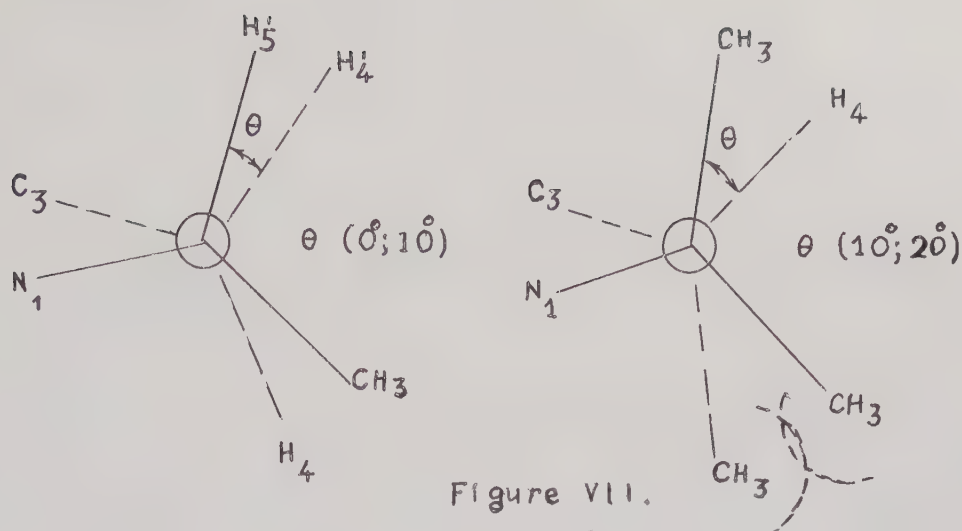
RESULTATS :	$\Delta \tau$ calculés (τ)					
Proton vicinal	H cis			H trans		
Angle dièdre	0 °	10 °	20 °	120 °	130 °	140 °
"cas idéal"	+ 0,32	+ 0,31	+ 0,30	-0,10	-0,13	-0,16
Méthyl-4	+ 0,32	+ 0,31	+ 0,30	-0,13	-0,16	-0,19
Méthyl-5	+ 0,32	+ 0,31	+ 0,30	-0,12	-0,15	-0,18

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- 1.) L'introduction des paramètres géométriques dérivés de la structure du chlorhydrate de pyrazoline elle-même, n'apporte aucune modification pour θ (0°, 20°), cependant, pour θ (120°-140°) elle permet d'obtenir un $\Delta \tau$ calculé plus en accord avec $\Delta \tau$ expérimental.
- 2.) Il apparaît que lorsque C_4 et C_5 sont en positions éclipsées ($\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 120^\circ$) $\frac{\Delta \tau_{\text{cis}} - \Delta \tau_{\text{trans}}}{\Delta \tau_{\text{cis}} + \Delta \tau_{\text{trans}}}$ est maximum, ce qui semble correspondre au cas général.

Par contre, lorsque C_4 et C_5 sont légèrement décalés ($\theta_1 = 20^\circ$, $\theta_2 = 140^\circ$) $\Delta \tau_{\text{cis}}$ et $\Delta \tau_{\text{trans}}$ se rapprochent en valeur absolue, c'est ce que nous avons observé pour les couples (VIII, XIII), dans les différentes séries.

Ceci tendrait à montrer que lorsque les positions 4 (ou 5) sont très encombrées (XIII), les carbones C_4 et C_5 sont plus décalés que dans le cas général. (fig. VII)



Notons, toutefois, que ces conclusions ne doivent pas faire illusion car la formule de Mc CONNELL est discutée par les théoriciens (46, 47). DIDRY et GUY (48) montrent en particulier qu'elle devient inacceptable pour r faible lorsque θ est proche de 180° . D'autre part, nous avons pris connaissance, à la rédaction de notre travail, de l'important article Ap.SIMON et coll. (49)

tant en cause l'approximation du dipôle ponctuel et faisant intervenir des termes correctifs relatifs à l'anisotropie diamagnétique de la liaison C-H. Un corollaire est énoncé suivant lequel lorsqu'on remplace un proton par un groupe méthyle (C-H $\longrightarrow$ C-CH₃), on doit tenir compte de l'anisotropie diamagnétique de la liaison C-H déplacée ainsi que de celles de toutes les liaisons appartenant au groupe qui remplace le proton.

Quoiqu'il en soit, la confrontation des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par le calcul, en tenant compte de ce corollaire, n'est pas excellente et n'apporte une solution définitive à l'évaluation de la contribution due à un groupe G présentant une anisotropie diamagnétique, au déplacement chimique d'un proton lointain.

En conclusion, il n'en demeure pas moins que la formule de Mc. CONNELL comme le montre nos résultats, constitue un excellent outil de travail permettant de prévoir le sens de variation des déplacements chimiques des protons voisins d'un groupe G.

B- SUBSTITUTION D'UN HYDROGENE PAR UN PHENYLEB.I - R₄ = phényle

Nous possédons peu de résultats relatifs à la substitution d'un proton par un phényle en 4. Ceux-ci sont donnés dans le tableau suivant :

série	couple	R ₁	R ₃	R' ₄	R ₅	R' ₅	références
H	II XXIV	4,69 5,18	8,05 8,22	7,44 6,10 - 6,80	6,68 6,80 - 6,10		pers.
D	II XXIV	2,89-1,84-1,56 * 1,75-1,45	7,88 8,08	6,99 5,8 - 6,3	6,21 6,3 - 5,80		pers.
∅	XXII XXIIIc _{is}			6,31 5,0		4,88 4,51	(7)
∅	XXII XXIIItr			7,05 5,64	4,88 5,02		(7)

* H'_A masqué par le phényl-4

Les deux premières comparaisons permettent d'établir que le méthyl-3 est déplacé vers les champs forts ($\Delta\sigma = +0,17\tau$; $+0,20\tau$) et en vu des corrélations précédemment établie il est prévisible qu'il doit en être de même pour les protons en 3, et à un degré plus élevé. D'autre part, les intervalles délimitant les signaux dûs à H'₄, H₅ et H'₅, sont en accord avec les valeurs numériques obtenues à partir des deux dernières comparaisons à savoir :

Pour H'_4 (proton géminé à R_4) $\Delta\sigma = -1,31 \tau$; $-1,41 \tau$.
 Pour H_5 (cis par rapport à R_4) $\Delta\sigma = +0,14 \tau$
 Pour H'_5 (trans par rapport à R_4) $\Delta\sigma = -0,37 \tau$

B.II - R_5 = phényle

Les comparaisons effectuées en série NH, et aryl-1 pyrazoline ($\emptyset$, P, D) concernent les couples (I, XXI) ; (II, XXV) et (XX, XXII).

A l'inverse du méthyl-5, le phényl-5 déplace faiblement les signaux des substituants en 3 vers les champs forts.

Pour H_3 : $\Delta\sigma = +0,08$ extrêmes : (+ 0,03 ; + 0,12)
 Pour $(CH_3)_3$: $\Delta\sigma = +0,03$ extrêmes : (+ 0,0 ; + 0,08)

a- Effet en C_1

a) 1- Pyrazolines NH

On constate que le proton lié à l'azote est déplacé vers les champs faibles. ($\Delta\sigma = -0,41$ et $0,44$) respectivement, pour les couples (I, XXI) et (II, XXV).

a) 2- Aryl-1 pyrazolines

Les protons du phényle et du paranitrophényle ne subissent aucun changement sensible. Par contre les protons du dinitrophényle sont globalement déplacés vers les champs forts.

Pour H'_A $\Delta\sigma = +0,22$ (+ 0,22 ; + 0,22 ; + 0,25)
 Pour H'_B $\Delta\sigma = +0,18$ (+ 0,21 ; + 0,12 ; + 0,22)
 Pour H'_X $\Delta\sigma = +0,07$ (+ 0,07 ; + 0,03 ; + 0,09)

b - Effet en C₄

Les pyrazolines étudiées ne nous permettent d'étudier que les perturbations apportées sur les déplacements chimiques des protons.

b) 1- Pyrazolines NH

termes de comparaisons (I, XXI) et (II, XXV)

a) H₄ cis par rapport à R₅
 $\overline{\Delta\tau} = + 0,03\tau$ valeurs extrêmes (+ 0,02 τ ; + 0,04 τ)

b) H₄ trans par rapport à R₅
 $\overline{\Delta\tau} = - 0,40\tau$ valeurs extrêmes (- 0,37 τ ; - 0,42 τ)

b) 2- Aryl-1 pyrazolines

termes de comparaisons (I, XXI) ; (II, XXV) et (XX, XXI)
 en série ($\emptyset$), (P) et (D), soit au total huit couples étudiés.

a) H₄ cis par rapport à R₅
 $\overline{\Delta\tau} = + 0,15$ valeurs extrêmes (+ 0,07 τ ; + 0,21 τ)

b) H₄ trans par rapport à R₅
 $\overline{\Delta\tau} = - 0,53$ valeurs extrêmes (- 0,50 τ ; - 0,62 τ)

c - Effet en C₅

c) 1- Pyrazolines NH

$\overline{\Delta\tau} = - 1,65\tau$ valeurs extrêmes (- 1,65 τ ; - 1,66 τ)

c) 2- Aryl-1 pyrazolines

$\overline{\Delta\tau} = - 1,42\tau$ valeurs extrêmes (- 1,26 τ ; - 1,57 τ)

d - Interprétations

Nous avons déjà observé que la substitution d'un hydrogène en 5 par un méthyle perturbait différemment le proton géminé

suivant que les pyrazolines étudiées n'étaient pas substituées à l'azote ou étaient Aryl-1 substituées. Nous observons à nouveau ce phénomène pour le phényl-5, étendu d'ailleurs aux différences de déplacements chimiques des protons en 4. Il apparaît ainsi que l'encombrement stérique provoqué par le phényl en 5 inhibe la libre rotation du cycle aromatique fixé à l'azote et modifie par là même la conformation privilégiée de ce dernier.

B III - Interprétation

- Conformation des phényles en 4 et 5

Considérons indifféremment l'effet d'un phényl en 4 ou 5 sur les protons en 4 et 5 (figure VIII)

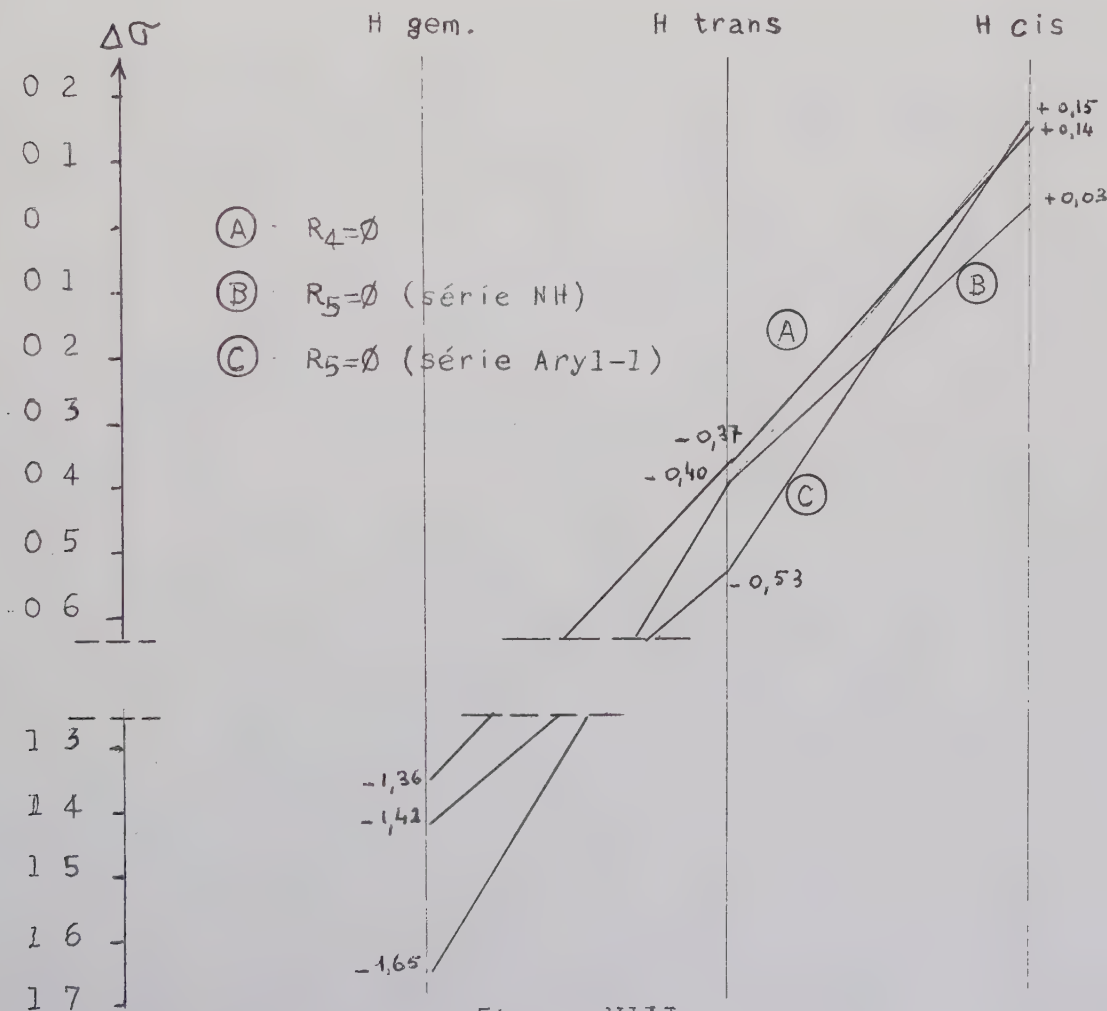


Figure VIII.

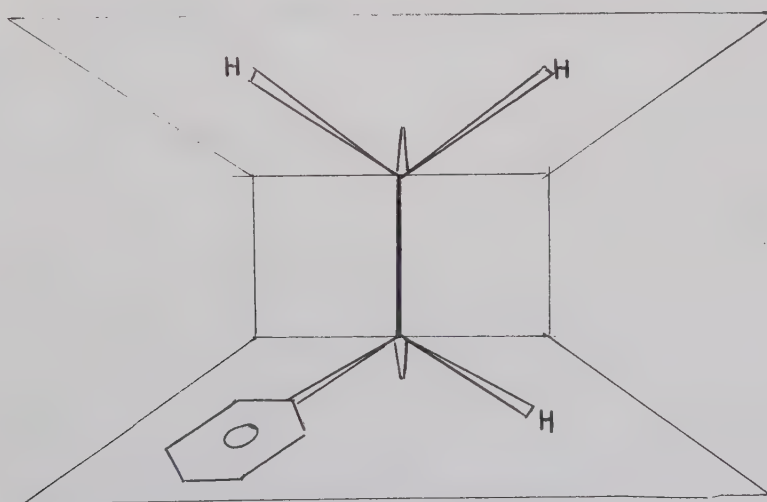
Nous voyons que dans tous les cas le proton géminé est très fortement déplacé vers les champs faibles, le proton en trans également, mais à un degré moindre, alors que le proton en cis est légèrement déplacé vers les champs forts.

Or, nous savons que le courant du cycle d'un noyau aromatique déblindé les protons se trouvant dans le plan ou près du plan du cycle aromatique (proton géminé) parce qu'en cet endroit les lignes de flux magnétiques renforcent le champ appliqué.

Par contre pour un hydrogène situé au-dessus du plan du cycle (proton cis) les lignes de flux s'opposent au champ appliqué, et un tel proton est déplacé vers les champs forts.

(33, 34)

Il apparaît en conséquence que seule la conformation du phényle qui confère à celui-ci un moindre encombrement stérique vis à vis des autres substitutions, rend compte des différences de déplacements chimiques observés, soit :



C- CONSTANTES DE COUPLAGE

Les constantes de couplage J_o et J_m d'un groupe p-NP sont à peu près constantes quelles que soient les pyrazolines considérées :

$$J_o = 9 \text{ Hertz (valeurs extrêmes) (8,7 - 9,3)}$$

$$J_{\text{méta}} = 2,5 \text{ Hertz (valeurs extrêmes) (2,36 - 2,7)}$$

Il en est de même pour un groupe DNP.

$$J_o = 9,2 \text{ Hertz (valeurs extrêmes) (8,9 - 9,5)}$$

$$J_{\text{méta}} = 2,6 \text{ Hertz (valeurs extrêmes) (2,3 - 2,8)}$$

Leur étude ne représente donc que peu d'intérêt.

Par contre, l'étude des constantes de couplage entre les protons fixés en C₄ et C₅, permet d'établir les résultats suivants :

- Système A₂B₂

$J = J_{\text{trans}} = J_{\text{cis}}$ est à peu près constant et varie entre 9,3 Hertz et 10,7 Hertz.

- Système AB (disubstitué 4, 5)

$J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$ n'est pas toujours vrai ainsi :

$$J_{\text{cis}}(\text{XI}, \text{H})_{\text{cis}} = 9 \text{ Hertz}$$

$$J_{\text{trans}}(\text{XI}, \text{H})_{\text{trans}} = 10 \text{ Hertz}$$

- Système ABX

1) J_{gem} est à peu près constant

$$16,5 \text{ Hertz} < J_{\text{gem}} < 19,5 \text{ Hertz}$$

2) $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$ toujours vérifié avec

$$8,9 < J_{\text{cis}} < 11,9$$

$$3,6 < J_{\text{trans}} < 9,6$$

3) Le rapport $J_{\text{trans}}/J_{\text{cis}}$ est fonction de R_5 et de

la N-substitution.

Les résultats relatifs aux systèmes ABX sont condensés dans le tableau suivant.

Remarquons que des corrélations de ce type étaient présentes par HASSNER et MICHELSON. Ces auteurs pensaient que, comme pour les oléfines, J trans décroît avec l'électronégativité croissante des substituants (50). En fait, les variations de J trans considérées seules paraissent erratiques. Il convient de considérer simultanément J cis et J trans.

Nos résultats, obtenus à partir de l'analyse de vingt six systèmes ABX où $R_5 = \text{CH}_3$ ou C_6H_5 et $R_1 = \text{H}$ ou aryle, sont condensés dans le tableau suivant :

R_1	$R_5 = \text{CH}_3$		$R_5 = \text{C}_6\text{H}_5$	
	J trans / J cis	extremums	J trans / J cis	valeurs extrêmes
H	0,78	0,76 - 0,79	0,88	0,84 - 0,95
C_6H_5	0,48	0,48 - 0,49	0,67	0,66 - 0,69
p NP	0,38	0,33 - 0,45	0,50	0,50
DNP	0,49	0,45 - 0,53	0,63	0,60 - 0,69
TNP	0,51	0,48 - 0,54	0,62	0,62

Il apparaît que J trans / J cis croît en passant de $R_5 = \text{CH}_3$ à $R_5 = \text{C}_6\text{H}_5$ pour toutes les pyrazolines considérées, et qu'il décroît sensiblement d'une pyrazoline non substituée à l'azote à

un aryl-1 pyrazoline.

En conclusion, le cycle pyrazolinique étant assez rigide les variations de J_{cis} et J_{trans} ne sont pas fonction de l'angle dièdre Θ entre deux protons cis ou deux protons trans, mais de l'environnement électronique et de l'encombrement stérique.

D- ISOMERIE CIS-TRANS

L'étude des positions 4 et 5 (déplacements chimiques, et constantes de couplage), nous permet d'aborder à présent le problème posé par la différenciation des pyrazolines-2 ; 4, 5 disubstituées, cis et trans.

L'effet d'un substituant R ($R = \text{CH}_3$ ou C_6H_5) sur le proton géminé ou sur les protons vicinaux, cis et trans, ainsi que les valeurs des constantes de couplage J_{cis} et J_{trans} doivent être pris en considération. C'est pourquoi nous rappellerons succinctement, les résultats obtenus.

1- Déplacements chimiques.

R (R_4 ou R_5)	$\Delta\tau$ (valeurs moyennes)		
	Proton géminé	Proton vicinal cis	Proton vicinal trans
$R_4 = \text{CH}_3$	- 0,18 (✱)	+ 0,42	- 0,16 (✱✱)
$R_5 = \text{CH}_3$	a) - 0,45 b) - 0,63	+ 0,38	- 0,20
(✱✱✱) $R_4 = \text{C}_6\text{H}_5$	- 1,36	+ 0,14	- 0,37
$R_5 = \text{C}_6\text{H}_5$	a) - 1,65 b) - 1,42	+ 0,03	- 0,40

(✱) Dans l'étude de l'effet d'un méthyl-4 sur le proton géminé, nous avons signalé que pour les couples VIII, XI cis (H) et XIII, XV (D), les différences de déplacements chimiques sont respectivement : + 0,15 τ et + 0,06 τ .

(✱✱) $\Delta\tau = - 0,01 \tau$ pour le couple VIII, XI cis (H).

(✱✱✱) Phényl-1 pyrazolines seulement.

- a) pyrazolines non substituées à l'azote.
- b) Aryl-1 pyrazolines.

Remarquons que les deux exceptions rencontrées ($\times$) et ($\times\times$) ne mettent pas en défaut la généralité des différences de déplacements chimiques. En effet, les pyrazolines XI cis et XV possèdent deux méthyles en 4 et 5 en positions cis, et nous avons vu (étude des méthyl-4 et méthyl-5) que les passages VIII $\rightarrow$ XI cis et XIII $\rightarrow$ XV doivent s'accompagner d'une augmentation de l'angle dièdre θ (C_4, C_5 éclipsés $\rightarrow$ C_4, C_5 décalés).

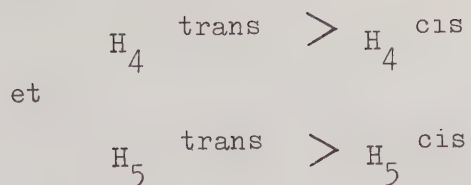
En conclusion, les $\Delta\nu$ observés ne correspondent pas dans ce cas à l'effet d'un méthyle (géminal ou vicinal suivant que l'on considère $\Delta\nu_{H_{gem}}$ ou $\Delta\nu_{H_{vicinal}}$) mais à la somme de cet effet et de la contribution apportée par la modification géométrique de la molécule.

2- Constantes de couplage.

Nous avons constaté que le rapport $\frac{J_{trans}}{J_{cis}}$, fonction de R_1 et R_5 , est maximum pour les pyrazolines NH, il est même voisin de 1 pour XXV (H), $\frac{J_{trans}}{J_{cis}} = 0,95$. Or c'est justement dans cette série que nous avons constaté que la différenciation des isomères 4, 5 disubstituées, par les constantes de couplage ($J_{cis} > J_{trans}$) est mise en défaut.

En conclusion, il apparaît que la distinction des pyrazolines isomères par les constantes de couplage J_{cis} et J_{trans} valable en série Aryl-1 pyrazoline, ne s'étend pas aux pyrazolines non substituées à l'azote.

Par contre, étant donné, la généralité des effets d'un substituant R ($R = CH_3$ ou C_6H_5) sur un proton vicinal cis ou trans il semble que le critère le plus sûr soit :



REMARQUE : Si l'un des deux isomères est obtenu seul, il suffit pour déterminer sa stéréochimie, de comparer son spectre à celui de la pyrazoline-2 non substituée en 4, correspondante.

Exemple : comparaison de VIII et XI en série (D) et (T).

N°	R ₁	R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R' ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J' _{5-5'}	R' ₅ (X)	R ₅
I	4,67	3,12	1,4	7,35			J = 9,80			6,69	
II	4,69	8,05	1,2	7,44			J = 9,57			6,68	
III	4,87	8,84(t) 7,66(q)	1,2	7,41			J = 9,5			6,66	
IV	5,15	8,84		7,37			J = 9,50			6,67	
V V(a)	4,96	3,27 3,30	1,2	H:7,19	8,84 8,93	6,2				7,08	6,45
VI	4,96	3,25	1,9	7,69	7,21	16,5	10,2	7,8	6,3	6,21	8,81
VIII	5,4	8,07	1,3	7,82	7,28	16,5	8,9	7,1	6,2	6,27	8,84
IX ^(a)	4,80	3,45		8,93						6,95	
X ^(b)	-1,10	-1,70		2,4						3,78	
XI _{cis}	5	8,12	1,4	8,99	7,43	6,5	9		6,5	6,26	8,95
XI _{trans}	4,48	8,13	1,3	7,68	8,92	6,2		10	6,2	6,73	8,80

(a) référence (15) ; (b) référence (14)

N°	R ₁	R ₃	J ₃₋₄	R' ₄ (A)	R' ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R' ₅ (X)	R ₅
XIII (a)	5,6	8,01 8,13	1,2	7,58 7,90						8,75 8,80	
XIV(a)	5,2	3,63		CH ₃ 9,01	H 7,67	7,2				8,80	8,98
XV(a)	5,13	8,19	1,1	CH ₃ 9,04	H 7,67	7				8,83	9,02
XXI	4,2	3,24	1,6	7,37	6,93	17,3	10,77	9,31		5,33	2,70(s)
XXII	5,15	2,4-2,7		7,04	6,63	16,35	10,76	9,04		5,16	2,7 (s)
XXIV	5,18	8,22		∅ 2,7 (s)	6,10-6,80					6,10-6,80	
XXV	4,45	8,09	1	7,48	7,07	16,65	10,17	9,63		5,33	2,72(s)
XXX(a)	4,75	2,65(m)		7,30						8,82	
XL	3,16	8,69(t) 5,76(q)		5,66	2,71(s)			3,9		5,66	8,76(t) 5,82(q)

(a)- référence (16).

N°	R ₁	R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R ₅ (X)	R ₅
II	7,26	8,05	1	7,42			6,8			7,04	
VI	7,23	3,28	1	7,35-7,55					5,3	7,10-7,25	8,71
IX	7,24	3,52		8,86						7,26	
XIII	7,32	8,09	1	7,58						8,85	
XX	7,10	2,4 - 2,7		7,1 - 7,2						6,9 - 7,0	
XXI(a)				7,23	6,71	15,5	9	5,14		6,05	
XXV	7,36	8,05	1	7,34-7,36	7,16-7,18					6,13	2,64

(a) - référence 7

N°	R ₁	J ₁₋₅	R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R' ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R' ₅ (X)	R ₅
II	1,16	1	7,95	1	7,12 (m)						6,10 (m)	
VI	1,22	1	3,08	1						6,6		8,62
VI'(R=CH ₃)	7,74		3,15	1						6,6		8,72
XIII	2,94		7,99	1,1	7,22						8,42	
XIII''(R=φ)	3H=2,6 (m) 2H=2,25(m)		8,05	1	7,30						8,33	
XX	1,12	1	2,36-2,54		7,02(m)						6,13(m)	
XXII	1,04	1	2,72(m)		6,81	6,24	17,96	11,84	4,78		4,46	2,72
XXII''(R=φ)	2,45(m)				6,81	6,38	18,2	11,2	5,2		4,20	2,7(s)

N°	R ₁	R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R' ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R' ₅ (X)	R ₅
I	2,94(m)	3,22	1,4	7,16			J = 10,6			6,40	
II	2,62-3,22	7,97	1,1	7,26			J = 10,7			6,39	
VI	2,75-3,05	3,28	1,5	7,47	6,91	17,25	10,77	5,27	6,20	5,76	8,78
VIII	3,0(m)	8,01	1,3	7,64	7,01	16,7	11,1	5,5	6,2	5,83	8,80
(a) _{IX} CCl ₄	2,50-3,50	3,60		8,85						6,65	
(a) _C CCl ₄		3,45		7,35						8,70	
XII	(2H) (3H) 2,8 2,9	8,05		8,81						6,58	
XIII	2,81(3H) 2,73(2H)	7,99	1,3	7,33						8,57	
XX	2,37 2,85	2,37-2,85		6,81			J = 10,32			6,19	
XXI	2,82-3,12	3,24	1,7	7,22	6,54	18,0	11,95	8,05		5,00	2,72
XXII ^(b)				7,05	6,31	17	12	8		4,88	

(a) référence (17) ; (b) référence (7)

N°	R ₁	R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R ₄ ' (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R ₅ ' (X)	R ₅
XXIII ^(b) _{cis}					H : 5,0		10,4			H : 4,51	
XXIII ^(b) _{trans}				H : 5,64				5,52		H : 5,02	
XXV(b)	2,79(s)	8,05	1,1	7,43	6,76	17,5	11,8	8,2		5,13	2,79(s)
XXVIII ^(c) _{XX}				+ 0,26	-0,29					- 0,71	
XXIX ^(c) _{cis} _{XX}					-0,46					- 0,40	
XXIX ^(c) _{trans} _{XX}				+ 0,05						- 0,24	
XXXV ^(c)	Produit de référence pour XXXV et XXXVI (Δ en unités de Tiers).										
XXXV ^(c) _{trans}				- 0,34	CH ₃					+ 0,16	COOCH ₃
XXXVI ^(c)				+ 0,17	-0,14					COOCH ₃	CH ₃
XXXVII ^(d)				5,33						5,21	
XXXVIII ^(d)					:6,44						CH ₃ :8,81
XXXIX ^(d)				H : 5,76						H : 4,43	-

(b) référence (7) ; (c) référence (10) ; (d) référence (18).

N°	R ₁				R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R' ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R' ₅ (X)	R ₅
	A'	B'	J _O	J _m										
I	3,05	1,88	9,0	2,4	3,0	1,6	6,94			J=10,10			6,25	
II	3,17	1,97	8,7	2,36	7,86	1,2	7,02			J=10,1			6,20	
IV	3,12	1,88	8,7	2,4	8,73		6,97			J=10,15			6,20	
V	3,07	1,87	8,8	2,4	3,10	1,2	8,71	6,3-6,7					6,05-6,10	6,3-6,7
VI	3,01	1,90	9,1	2,6	3,05	1,7	7,35	6,77	17,7	10,9	3,6	6,20	5,66	8,70
VIII	3,12	1,95	9,7	2,7	7,92	1,1	7,42	6,78	17,6	10,2	4,8	6,0	5,68	8,75
XIII	2,84	1,90	9,3		7,92	1,2	7,10						8,39	
XVI	3,05	1,87	8,7	2,6			6,68			J=10,5			6,07	
XVII	3,05	1,85	9,1	2,5			8,65	H:6,53	6,5				5,89	6,46
XX	2,98	1,90	8,7	2,38	2,19-2,70		6,63			10,1			6,04	
XXII(a)	2,94	2,0	9,4				6,84	6,11	17,4	11,4	5,7		4,64	2,2-2,9

(a) : référence (19).

N°	R ₁						R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R' ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R' ₅ (X)	R ₅
	A'	B'	X'	Jo	Jm											
I	2,88	1,72	1,51	9,3	2,4		2,83	1,8	6,90			J = 10,05			6,21	
II	2,89	1,84	1,56	9,1	2,8		7,88	1,1	6,99			J = 9,5			6,21	
III	2,92	1,83	1,56	9,1	2,5		8,80 7,55		7,00			J = 9,63			6,20	
IV	2,98	1,81	1,56	9,5	2,7		8,77		6,97						6,15	
V	2,89	1,76	1,54	9,1	2,5		2,97	1,2	8,71	6,70					6,04	6,65-6,55
VI	2,83	1,76	1,54	9,0	2,6		2,94	1,8	7,26	6,68	18,34	10,37	4,98	6,2	5,46	8,68
VII	2,87	1,82	1,53	9,2	2,4		7,93	1	8,69	6,78	6,3				6,05	6,70-6,60
VIII	2,86	1,80	1,55	9,2	2,4		7,93	1,2	7,36	6,76	18,1	9,94	5,3	6,2	5,53	8,72
XI _{trans}	2,90	1,82	1,58	9,2	2,4		7,98	1,2	7,19	8,73	7,2			6,3	6,01	8,70
XIII	2,80	1,73	1,50	9,3	2,8		8,00	1,1	7,08						8,37	
XV	2,88	1,84	1,61	9,5	2,8		8,00	1,0	H:7,15	8,84	6,2				8,58	8,40
XVI	2,70	1,75	1,47	9,1	2,5				6,63			J = 9,92			6,05	
XVII	2,72	1,77	1,50	9,4	2,6				H:6,54	8,63	6,5				6,45	5,94

N°	R ₁					R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R' ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R' ₅ (X)	R ₅
	A'	B'	X'	J _O	J _m										
XVIII	2,65	1,71	1,44	9,1	2,6			7,04	6,42	17,5	10,8	5,6	6,20	5,37	8,69
XIX	2,71	1,76	1,50	9,1	2,3			7,14	6,49	17,95	10,56	5,01	6,7	5,38	8,68
XX	2,96	1,76	1,51	8,9	2,5				6,60		10			5,96	
XXI	3,10	1,93	1,58			2,90	1,7	7,02	6,37	18,24	11,50	6,86		4,66	2,69(s)
XXII	3,19	1,98	1,60			2,68(m)		6,73	6,09	17,68	11,42	6,56		4,48	2,68(m)
XXIV		1,75	1,45	9,5	2,6	8,08		2,6 - 2,8	6,3-5,8					6,3 - 5,8	
XXV	3,11	1,96	1,59			7,88	1,2	7,12	6,46	18,10	10,66	7,4		4,64	2,72(s)
XXVI	3,24	1,98	1,59	9,3	2,7	7,91	1,1	H:6,98	8,57	7,5				5,23	2,68(s)
XXVII	2,91	1,77	1,52	9,3	2,6	2,6-2,7		8,63	6,2-6,4					5,9 - 6,3	
XXVIII	2,88	1,76	1,54	9,2	2,4	2,53(m)		6,94	6,39	17,35	11,9	5,3	6,5	5,33	8,59
XXXI	2,66	1,71	1,49	9,1	2,7	8,63 5,67			6,67		10,65			5,96	
XXXII	2,63	1,70	1,48	9,1	2,5	8,62(t) 5,66(q)		8,58	6,5-6,3	6,3				5,9 - 6,3	
XXXIII	2,65	1,69	1,46	9,2	2,3	6,31		2,78-2,74	6,0-5,45					6,0 - 5,45	

Nº	R ₁	R ₃	J ₃₋₄	R ₄ (A)	R' ₄ (B)	J _{4-4'}	J _{cis}	J _{trans}	J _{5-5'}	R' ₅ (X)	R ₅
II	1,39	7,87	1,1	6,93			J = 9,3			6,20	
IV	1,40	8,77		6,90			J = 9,23			6,22	
V	1,36	2,89	1,2	6,40-6,80	8,69	6,77				6,50 - 6,07	
VI	1,31	2,92	1,6	7,22	6,65	19	9,64	4,66	6,2	5,62	8,77
VIII	1,37	7,87	1,2	7,30	6,74	18,2	10,3	5,2	6,2	5,62	8,81
XItrans	1,39	7,98	1,2	7,18	8,67	6,6			7	6,12	8,54
XVI	1,30			~ 6,63			J = 9,8			~ 6,04	
XVII	1,30			H:6,48	8,64	6,5				6,40	5,87
XVIII	1,30			7,02	6,47	17,81	10,02	5,45	6,2	5,52	8,74
XXI	1,45	2,72	1,5	6,87	6,33	19,5	11,36	7,04		4,64	2,72(s)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. C. ELDERFIELD "Heterocyclic Compounds" vol. 5 J. WILEY 1957
- (2) M. MOUSSERON, R. JACQUIER et J. BRUN, C. R. Acad. Sci., 1958,
247, 617.
- (3) W. L. CHAMBERS et M. L. WILLARD J. Am. chem. Soc., 1960, 82, 3 373
- (4) H. J. SHINE et J. Y. TSAI, J. org. Chem. 1964, 29, 443.
- (5) J. ELGUERO et R. JACQUIER, Bull. Soc. chim., 1965 p. 769 et
1966 p. 610.
- (6) H. J. SHINE, LI-TZU FANG, H. E. MALLORY, N. F. CHAMBERLAIN et
F. STEHLING, J. org. Chem., 1963, 28, 2 326.
- (7) A. HASSNER et M. J. MICHELSON, J. org. Chem., 1962, 27, 3 974 et
M. J. MICHELSON THESE Michigan (U. S. A.) 1962.
- (8) W. S. BREY et W. M. JONES, J. org. Chem., 1961, 26, 1912.
- (9) J. ELGUERO, R. JACQUIER, Melle C. MARZIN et H. C. N. TIEN DUC
Bull. Soc. chim., 1966 p. 618
- (10) R. SUSTMANN et G. BINSCH. Communication privée.
- (11) P. BOUCHET, J. ELGUERO et R. JACQUIER, Tetrahedron Letters 1964
p. 3 317
- (12) STOPSKII, V. B. LEBEDEV, B. V. IOFFE et A. A. PETROV, Dokl. Akad.
Nauk S. S. S. R. 1966, 166, 399.
- (13) J. KOSSANYI, C. R. Acad. Sci. , 1963, 257, 929.
- (14) IOFFE et TSITOVICH "Chemistry of Heterocyclic Compound" 1965, 1
375.
- (15) R. J. CRAWFORD et R. J. DUMMEL, J. Am. chem. Soc. 1966, 88, 3 959
- (16) G. L. CLOSS et H. HEYN , Tetrahedron , 1966, 22, 463.
- (17) B. H. CHASE et J. M. EVANS, J. chem. Soc. 1964, p. 4 825.
- (18) J. S. CLOVIS, A. ECKELL, R. HUISGEN et R. SUSTMANN, Chem. Ber.
1967, 100, 60.
- (19) W. A. F. GLADSTONE et R. O. C. NORMAN, J. chem. Soc.(C) 1966, 17,
1536.
- (20) N. RABJOHN, H. R. HAVENS et J. R. RUTTER J. Heterocyclic Chem.
1966, 3, 413.

- (21) R. C. COOKSON, T. A. CRABB, J. J. FRANKEL et J. HUDEC, Tetra-
hedron, 1966, 22, 355 (supp. 7).
- (22) S. G. MATSOYAN et S. A. VARTANYAN, Izv. Akad. Nauk. Arm.
S. S. S. R., Soc. Fiz. Mat. Estestven
Tekh. Nauk., 1955, 8, 31.
- (23) A. ALBERT "Heterocyclic Chemistry" London 1959.
- (24) E. GONZALEZ THESE MONTPELLIER 1965.
- (25) M. NARDELLI et G. FAVA Acta. cryst. 1962, 15, 214.
- (26) A. JULG "Chimie Théorique" Dunod, PARIS, 1964.
- (27) J. A. MOORE et C. L. HABRAKEN, J. Am. chem. Soc. 1964, 86, 1456.
- (28) C. L. HABRAKEN et J. A. MOORE, J. org. Chem. 1965, 30, 1892.
- (29) M. C. AVERSA, G. CUM et M. CRISAFULLI, Gaz. Chim. It. 1966, 96,
1046.
- (30) A. PEROTTI, G. BIANCHI et P. GRUNANGER, la Chimica et l'Industria
1966, 48, 492.
- (31) M. A. WEINBERGER et R. GREENHALGH, Canad. J. Chem. 1963, 41, 1038.
- (32) W. D. PHILLIPS, Ann. N. Y. Acad. Soc., 1958, 70, 817.
- (33) J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, "High Resolution
Nuclear Magnetic Resonance" Mc Graw-Hill N. Y. p. 144 (1959).
- (34) a) J. W. EMSLEY, J. FEENEY et L. H. SUTCLIFFE "High Resolution
Nuclear Magnetic Resonance" vol. 1 p. 347.
b) idem. Appendix D p. 625.
- (35) D. M. GRANT et H. S. GUTOWSKY, J. chem. Phys. 1961, 34, 699.
- (36) P. DIEHL, R. G. JONES et H. J. BERNSTEIN, Canad. J. Chem. 1965,
43, 81.
- (37) J. MARTIN et B. P. DAILEY, J. chem. Phys., 1963, 38, 470.
- (38) P. F. COX, J. Am. chem. Soc., 1963, 85, 380.
- (39) M. KARPLUS, J. chem. phys. 1959, 30, 11.
- (40) F. A. L. ANET, Canad. J. Chem. 1961, 39, 789.
- (41) ASKEL, A. BOTHNER-BY et C. NAAR-COLIN, Ann. N. Y. Acad. Sci.
1958, 70, 833.
- (42) P. T. NARASIMHAN et M. T. ROGERS, J. phys. Chem. 1959, 63, 1388.
- (43) J. I. MUSER, J. chem. Phys. 1961, 35, 1159.

- (44) J. L. PIERRE, Ann. Chim. 1966, p. 187 à 200.
- (45) W. B. WHALLEY 1967, Communication privée.
- (46) J. R. DIDRY et J. GUY, C. R. Acad. Sci., 1963, 256, 3042.
- (47) S. R. DIDRY, J. GUY et F. CABARET, C. R. Acad. Sci., 1963, 257, 1466.
- (48) J. R. DIDRY et J. GUY, C. R. Acad. Sci., 1961, 253, 422.
- (49) J. W. ApSIMON, W. G. CRAIG, P. V. DEMARCO, D. W. MATHIESON,
L. SAUNDERS et W. B. WHALLEY, Tetrahedron 1967, 23, 2339.
- (50) J. S. WAUGH et S. CASTELLANO, J. chem. Phys. 1961, 35, 1900.

CONCLUSION

L'étude par spectrographie IR des sels simples, complexes et deutériés de l'octahydroquilonéine et de la triméthyl-3, 5, 5 pyrazoline-2 nous a permis de dégager les résultats suivants :

Les bandes immonium des sels de l'octahydroquilonéine sont sensibles à la concentration et absentes dans le chloroantimoniate, ce qui tendrait à indiquer qu'elles sont dûes à des associations avec anions. La comparaison des spectres du chlorhydrate et du deutériochlorhydrate nous a permis d'identifier sans ambiguïté les vibrations de déformation N - H dans le plan et hors du plan d'un groupe immonium dans une molécule non aromatique.

Le chlorhydrate de triméthyl-3, 5, 5 pyrazoline-2, qui ne possède pas de groupe immonium, présente cependant en infrarouge une absorption dans la région $2\ 000\text{ cm}^{-1}$, ceci montre également que contrairement à l'opinion couramment admise, les "bandes de WITKOP" ne constituent pas une preuve sûre de la présence dans une molécule d'un groupe immonium. En particulier, elles ne permettent pas la détermination du site de protonation des pyrazolines-2. La comparaison du chlorhydrate et du deutériochlorhydrate nous autorise par ailleurs, à donner les vibrations déformations d'un groupe NH_2^+ appartenant à une amine secondaire.

L'étude RMN de plus de cent pyrazolines-2 en solution dans le deutériochloroforme nous a permis de préciser plusieurs points.

Premièrement, les substituants en 1 et 3 interviennent d'une manière prépondérante sur les déplacements chimiques des protons du reste de la molécule. Ainsi, les groupements phényle, p-nitrophényle, 2, 4-dinitrophényle et 2, 4, 6-trinitrophényle fixés à l'azote déplacent progressivement les signaux des autres protons vers les champs faibles. Toutefois, une anomalie apparente se manifeste, quant au rôle du dinitrophényle sur les déplacements chimiques des protons en 5. Une interprétation de ce phénomène est proposée en termes d'atropoisomérisation.

De même, les phényl-3 et halogéno-3 déplacent les protons vers les champs faibles alors qu'un alcoyle en 3 joue un rôle inverse.

Deuxièmement, il a pu être mis en évidence que les substituants méthyle et phényle en 4 ou 5 influent sur les déplacements chimiques des protons en 4 et 5, essentiellement par leur anisotropie diamagnétique. Une mise au point sur l'effet lointain occasionné par un méthyle est faite à la lumière des résultats obtenus et des plus récentes données de la littérature.

Par ailleurs, nous avons pu préciser la conformation privilégiée d'un phényle en 4 ou 5.

Enfin, nous avons repris les travaux de MICHELSON relatifs à l'isomérisation cis-trans des pyrazolines-2, et nous avons pu montrer que le critère de différenciation des pyrazolines-2 cis et trans, suivant lequel $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$, ne devait être utilisé qu'avec beaucoup de précautions. En particulier, les déplacements chimiques relatifs, des divers substituants en 4 et 5 doivent, également, être pris en considération.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.

	Pages
<u>PREMIERE PARTIE : ETUDE INFRA-ROUGE</u>	
Introduction	1
Partie expérimentale	4
Résultats et discussion	5
Bibliographie	11
 <u>DEUXIEME PARTIE : ETUDE RMN</u>	
Introduction	13
CHAPITRE I	
A- Structure des pyrazolines et nomenclature	17
B- Analyse des spectres	22
CHAPITRE II	
Rôle de la N-substitution	37
I- Méthyle	37
II- Acyl	38
III- Phényle	38
IV- p-N P	42
V- DNP	43
VI- TNP	46
VII- Conclusion	48
CHAPITRE III	
Rôle de la substitution en 3	52
I- Alcoyle.....	52
II- Halogène	54
III- Phényle	55
IV- Carbetoxo	56
V- Constantes de couplage J_{3-4}	57

	Pages
CHAPITRE IV	
Etude des positions 4 et 5	58
A- Substitution d'un hydrogène par un méthyle	59
B- Substitution d'un hydrogène par un phényle	74
C- Constantes de couplage	79
D- Isomérisation cis-trans	82
TABLEAUX RMN DES PYRAZOLINES	85
TABLEAU SYNOPTIQUE	95
BIBLIOGRAPHIE	96
<u>CONCLUSION</u>	99

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

CORRELATIONS ENTRE

DONNEES IR ET RMN

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le

Le Recteur de l'Académie
DE MONTPELLIER,

Vu et approuvé
MONTPELLIER, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

